

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Д.Г.КНОРРЕ, Л.Ф.КРЫЛОВА,
В.С.МУЗЫКАНТОВ

Ручейчатая ХИМИЯ

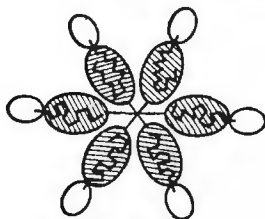


Д.Г.КНОРРЕ, Л.Ф.КРЫЛОВА,
В.С.МУЗЫКАНТОВ

Физическая Химия

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника для студентов
химических и биологических специальностей
высших учебных заведений .



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1990

ББК 24.5

К53

УДК 541

Рецензент — проф. О. М. Полтораки (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С.

К53 Физическая химия: Учеб. для биол. ф-тов университетов и пед. вузов. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. шк., 1990. — 416 с.: ил.

ISBN 5-06-000655-7

Нетрадиционно излагаются строение вещества, термодинамика и кинетика химических процессов, состояние вещества. Рассматриваются поверхностные явления, процессы переноса с акцентом на диффузию, электрическую проводимость, седиментацию и хроматографию.

К $\frac{1708000000(4309000000) - 453}{001(01) - 90}$ 110—90

ББК 24.5

541

ISBN 5-06-000655-7

© Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова,
В. С. Музыкантов, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебнике изложены три основных раздела физической химии — строение вещества, химическая термодинамика и химическая кинетика, необходимые для осмысленного восприятия неорганической, органической и аналитической химии. Он составлен на основе курса лекций, читаемого авторами на протяжении ряда лет студентам факультета естественных наук Новосибирского университета, специализирующимся по химии и биологии. Главная особенность данного учебника, отличающая его от других существующих курсов физической химии, состоит в том, что он предназначен для студентов первого курса. Поэтому изложение основных идей и понятий физической химии опирается на знания в объеме школьных программ по химии, физике и математике.

Курс состоит из двух частей. В первой рассматривается строение вещества. Здесь принят подход к химической системе как системе из взаимодействующих электронов и ядер, из которых формируются атомы, многоатомные частицы, а затем и макроскопические системы — вещества и их смеси (растворы). Чтобы показать в неразрывной связи со строением состояние соответствующих систем, авторы отказались от традиционного расположения материала. В частности, понятия внутренней энергии и энтропии вводятся в первой части курса в связи с изложением вопросов строения и состояния макроскопических систем. Это же относится к таким понятиям теории растворов, как предельно разбавленный и идеальный растворы, связанным именно с особенностями строения растворов, определяемого характером взаимодействия между частицами в растворе. Вторая часть курса содержит теорию химического процесса. Здесь рассматриваются термодинамика и кинетика химических реакций.

В учебнике, предназначенном для студентов первого курса, нельзя строго определить многие фундаментальные понятия, дать физическое обоснование и подробный математический вывод некоторых фундаментальных законов физической химии. Однако авторы сочли необходимым хотя бы постулативно ввести эти законы и если не обосновать, то пояснить смысл вводимых понятий. Это позволило построить изложение курса на квантовых и стати-

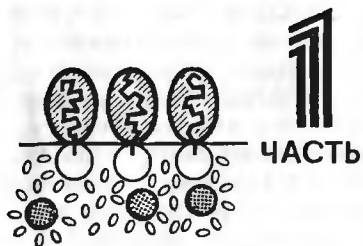
стических законах, опираясь при этом на понятия о волновых функциях, молекулярных орбиталях, термодинамических потенциалах, коэффициентах активности, активированных комплексах.

Знакомство студентов с физической химией на начальном этапе химического образования позволяет более компактно рассматривать последующие дисциплины, избегая многочисленных, рассеивающих внимание теоретических отступлений, необходимых для изложения этих дисциплин на современном уровне, но относящихся по существу к физической химии. Более компактное построение преподавания цикла химических дисциплин особенно существенно для студентов-биологов, так как позволяет раньше приступить к изучению биологической химии и молекулярной биологии.

При работе над вторым изданием данного учебника авторы считали своей основной задачей дополнить его теми разделами, которые особенно остро необходимы для создания у будущих специалистов-биологов полного фундамента физико-химических знаний. С этой целью написаны две новые главы — о процессах переноса (с главным акцентом на процессы диффузии, седиментации и электрической проводимости, гл. XVIII) и о поверхностных явлениях и дисперсных системах (составляющих предмет специального раздела физической химии, часто называемого коллоидной химией, гл. XVII). Кроме того, в гл. VIII (строение макроскопических систем) введен параграф (§ 8.5) о высокомолекулярных соединениях. Остальные изменения представляют собой небольшие дополнения, уточнения в формулировках и некоторые перестановки, неизбежные при введении нового материала. При этом был учтен опыт работы с первым изданием и пожелания коллег.

Хотя подбор материала и иллюстраций к общим положениям в существенной мере учитывает интересы именно биологического образования, изложение носит достаточно общий характер, чтобы книга могла быть использована для обучения физической химии студентов первого курса химической специализации в качестве курса, предваряющего изучение неорганической, органической и аналитической химии. Конечно, при этом предполагается, что будущие специалисты-химики на старших курсах получают необходимые сведения по тем разделам физической химии, которые существенно базируются на знании основ теоретической физики и серьезного математического аппарата — квантовой химии, статистической термодинамики, теории сложных химических процессов.

Авторы



Строение и состояние вещества

ГЛАВА 1

СИСТЕМЫ И ИХ СОСТОЯНИЕ

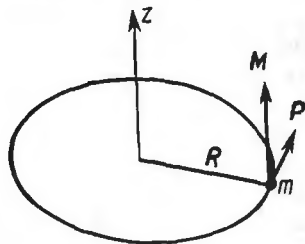
При изучении материального мира принято выделять исследуемый объект (мысленно или реально) и называть его *системой*, а все остальное рассматривать как *окружающую среду*. Система может быть изолирована от окружающей среды или взаимодействовать с ней. Она может состоять из отдельной частицы (молекулы, атома, электрона и т. д.) или из многих частиц (определенного количества газа, жидкости, твердого вещества и т. д.). Поведение системы полностью определяется природой образующих ее частиц, характером их взаимодействия между собой и характером взаимодействия системы с окружающей средой.

Важнейшим понятием, характеризующим систему, является *состояние системы*. Под этим термином понимается совокупность всех свойств системы, которые обычно определяются некоторыми количественными характеристиками — *физическими величинами*. Между этими величинами существуют определенные связи, так что для однозначного определения состояния чаще всего необходим лишь их сравнительно ограниченный набор.

§ 1.1. Состояния частиц

Строение и свойства веществ зависят от расположения и движения образующих их частиц. Поэтому прежде всего необходимо рассмотреть состояния отдельных частиц и наиболее общие характеристики движения, т. е. такие, которые не зависят от природы частиц. Существование этих свойств и связи между ними вытекают из законов механики.

Рассмотрим вращательное движение частицы относительно некоторого центра: материальная точка с массой m движется по окружности радиуса R с постоянной угловой скоростью ω . Даже такая примитивная система обладает большим числом разнообразных свойств. Из законов механики известно, что эта материальная точка имеет постоянную по модулю, но изменяющуюся по направлению скорость $v = \omega R$. Движение точки характеризуется определенным ускорением (центростремительное ускорение) $\omega^2 R$. Ей свойствен *импульс* $p = mv = m\omega R$.



Очень важной характеристикой вращательного движения является *момент импульса*, представляющий собой вектор M , направленный вдоль оси, которая проходит через центр вращения и перпендикулярна плоскости орбиты (рис. 1). В случае движения по окружности модуль этого вектора

$$M = pR = m\omega R^2. \quad (1.1)$$

Рис. 1. Вращение материальной точки с массой m по окружности радиуса R вокруг оси z :

R — радиус-вектор точки; p — импульс; M — момент импульса

В более общем случае момент импульса можно найти как векторное произведение радиуса-вектора материальной точки и ее импульса $M = [R, p]$. Векторным произведением двух векторов называется вектор, перпендикулярный обоим векторам и равный по величине произведению их модулей на синус угла между ними. Направление вектора M ясно из рис. 1.

Материальная точка обладает кинетической энергией

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{m\omega^2 R^2}{2}.$$

Важной величиной при описании вращения является *момент инерции* точки

$$I = mR^2, \quad (1.2)$$

где m — ее масса; R — расстояние до оси вращения. Пользуясь величинами момента импульса и момента инерции, можно записать выражение для кинетической энергии:

$$E_k = \frac{m\omega^2 R^2}{2} = \frac{m\omega^2 R^4}{2mR^2} = \frac{M^2}{2I}, \quad (1.3)$$

а для угловой скорости вращения

$$\omega = \frac{M}{I}. \quad (1.4)$$

Соотношение (1.3) можно рассматривать как аналог известного выражения для кинетической энергии

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

а (1.4) — как аналог соотношения $v = p/m$, так что момент импульса и момент инерции при вращении — аналоги импульса и массы частицы, совершающей поступательное движение.

Более общим случаем является движение двух жестко связанных точечных масс m_1 и m_2 , расположенных на расстоянии R . В такой системе вращение происходит относительно центра масс, расстояния которого до материальных точек обратно пропорциональны их массам, т. е. $m_1 R_1 = m_2 R_2$. Учитывая, что $R_1 + R_2 = R$, получаем $R_1 = R m_2 / (m_1 + m_2)$ и $R_2 = R m_1 / (m_1 + m_2)$. Подставив эти соотношения в выражение для общего момента инерции

$$I = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2, \quad (1.5)$$

видим, что соотношение (1.5) совпадает с (1.2), если заменить массу m на *приведенную массу* μ , определяемую уравнением

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (1.6)$$

При этом сохраняют свою форму и все другие соотношения для характеристик вращательного движения.

Существенно, что, несмотря на огромное число различных свойств вращательного движения для частицы заданной массы, все эти свойства с помощью соответствующих законов механики можно выразить через две величины, определяющие движение материальной точки, — ω и R . Следовательно, для полной характеристики состояния системы совсем не обязательно задавать все ее свойства, а достаточно задать значения нескольких, в данном случае двух независимых величин, определяющих однозначно состояние системы. Выбор этих двух независимых величин можно сделать по-разному. Например, охарактеризовать систему ее энергией и моментом импульса. Тогда, наоборот, ω , R , а следовательно, и все другие величины определяются через E_k и M . Действительно, из (1.3) определяется момент инерции, а отсюда с помощью (1.2) — радиус вращения R ; угловая скорость находится с помощью (1.4).

Выбор энергии и момента импульса в качестве независимых характеристик вращательного движения обладает очень важными преимуществами перед другими парами независимых величин. Прежде всего эти преимущества вытекают из фундаментальных законов сохранения, согласно которым энергия и момент импульса системы не изменяются, если система не взаимодействует с внешним миром (окружающей средой), а в случае взаимодействия со-

хранятся постоянными суммарные значения этих величин у всех участвующих во взаимодействии систем. Этого нельзя сказать о таких характеристиках вращения, как R и ω . Действительно, в общем случае при вращении частицы движутся не по круговым орбитам, а, например, по эллиптическим, так что расстояние до центра вращения изменяется, а вместе с этим изменяется и угловая скорость.

Состояния систем с постоянными значениями энергии и импульса называются *стационарными состояниями*. Система находится в одном из этих состояний, если она не взаимодействует с окружающей средой.

При рассмотрении вращения частицы до сих пор мы использовали законы классической механики, которые имеют приближенный характер. В случае достаточно больших тел (макрообъектов) эти законы настолько хорошо описывают движение, что никакими доступными человеку измерениями невозможно обнаружить их неточность. Поэтому законы классической механики считались абсолютно верными вплоть до начала нашего века, пока не были открыты атомные явления, к которым эти законы оказались неприменимыми. Переход к системам атомного масштаба (*микросистемам*) потребовал создания новых, более точных законов движения, которые составили основу квантовой механики.

При описании состояния микросистем — молекул, атомов, ядер, электронов и других элементарных частиц — уже нельзя пользоваться представлениями классической механики о перемещении частицы по определенной траектории, а следовательно, теряют смысл такие характеристики движения, как координата, скорость, угловая скорость и т. п. Согласно современной квантовой механике можно говорить лишь о вероятности нахождения частицы в некоторой определенной области пространства. Вероятность $d\omega$ найти частицу в некотором бесконечно малом объеме dV с координатами x, y, z может быть записана в виде произведения этого объема на некоторую величину $\rho(x, y, z)$, имеющую смысл «плотности» вероятности (вероятность, отнесенная к единице объема):

$$d\omega = \rho(x, y, z) dV. \quad (1.7)$$

Эта плотность, как и любые другие поддающиеся количественному описанию свойства частицы, может быть вычислена из так называемой *волновой функции* $\psi(x, y, z)$, которая однозначно определяет состояние частицы. Между плотностью вероятности и волновой функцией существует простое соотношение

$$\rho(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2, \quad (1.8)$$

где $|\psi(x, y, z)|$ — модуль волновой функции (сама функция может принимать не только вещественные, но и комплексные значения). Постулируется также, что функция ψ не изменяется скачкообразно ни в одной точке пространства (условие непрерывности). Ин-

тегрирование (1.7) по всему объему, в пределах которого в принципе может находиться частица, дает вероятность найти частицу где-либо в пределах этого объема. Но это есть достоверное событие, вероятность которого, по определению, равна 1. Следовательно,

$$\int |\psi|^2 dV = 1. \quad (1.9)$$

Это условие, накладываемое на волновую функцию, называют *условием нормировки*.

В основе квантовой механики лежит несколько постулатов, которые в отличие, скажем, от постулатов евклидовой геометрии не столь очевидны и наглядны. Соотношения (1.8) и (1.9) составляют содержание первого из этих постулатов. Согласно другому постулату каждой физической величине, характеризующей систему, ставится в соответствие некоторый оператор (некоторое действие над волновой функцией). Фундаментальную роль играет оператор полной энергии (оператор Гамильтона или просто гамильтониан), который имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z),$$

где m — масса частицы; $\hbar$ — *постоянная Планка*, равная $6,626 \times 10^{-34}$ Дж·с; $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия частицы.

Стационарные (не изменяющиеся во времени) волновые функции в квантовой механике находятся решением *уравнения Шредингера*:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.10)$$

где E — полная энергия системы. Подробнее оно записывается как

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)\psi = E\psi. \quad (1.11)$$

Поскольку функция ψ входит в это уравнение также и в виде своих производных, уравнение Шредингера является дифференциальным уравнением. Решить уравнение Шредингера — это значит найти такие функции $\psi(x, y, z)$, которые обращают это уравнение в тождество при заданном виде потенциала $U(x, y, z)$.

Символами $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ и $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ обозначают первую и вторую частные производные, т. е. такие производные, когда дифференцирование функции $\psi(x, y, z)$ (а во втором случае — ее первой производной) по одной переменной (x) производится при фиксированных значениях двух других переменных (y и z):

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{y=\text{const}, z=\text{const}}.$$

Очевидно, что понятие о частных производных относится только к функциям нескольких переменных (двух, трех и т. д.). В рассмотренном ниже примере ψ является функцией одной переменной, и поэтому в уравнении Шредингера фигурирует обыкновенная производная.

Найдем решение уравнения Шредингера для простейшей системы — частицы с массой m , совершающей свободное прямолинейное движение вдоль оси $0x$ на отрезке $(0, a)$. При свободном движении на этом отрезке $U=0$, а при ограниченном характере движения за пределами отрезка $U=\infty$. Следовательно, движение происходит в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме. Уравнение Шредингера для отрезка $(0, a)$ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (1.12)$$

В силу условия непрерывности волновой функции $\psi=0$ на границах отрезка, т. е. при $x=0$ и $x=a$.

Непосредственной подстановкой в (1.12) можно убедиться, что решением этого уравнения является любая функция

$$\psi = A \sin \left(\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mEx} + \alpha \right), \quad (1.13)$$

где A и α — произвольные постоянные величины. Однако чтобы функция обращалась в нуль при $x=0$ и $x=a$, необходимо, во-первых, чтобы α было равно нулю, а во-вторых (что особенно существенно), чтобы E принимало значения

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 m a^2}, \quad (1.14)$$

где n — целое число. При таких значениях E (1.13) принимает вид

$$\psi = A \sin \pi n \frac{x}{a},$$

т. е. ψ обращается в нуль при $x=0$ и $x=a$.

Поскольку движение происходит на отрезке, интегрирование по всему объему сводится к интегрированию по x ; тогда условие нормировки будет

$$\int_0^a |\psi|^2 dx = 1.$$

Так как

$$\int_0^a \sin^2 \pi n \frac{x}{a} dx = \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos 2\pi n \frac{x}{a} \right) dx = \frac{a}{2},$$

то условие нормировки выполняется, если $A = \sqrt{2/a}$. Окончательное выражение для волновой функции частицы имеет вид

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi}{\pi} \sqrt{2mEx}. \quad (1.15)$$

Из (1.14) и (1.15) следует, что существует некоторый дискретный набор состояний частицы, каждому из которых соответствует определенное значение энергии. Состояние частицы однозначно задается, если задано число n , которое, согласно (1.14) и (1.15), полностью определяет волновую функцию и тем самым все остальные характеристики частицы. Это число называют *квантовым числом*.

Дискретность набора состояний и допустимых значений энергии — важная особенность систем, подчиняющихся законам квантовой механики, и принципиальное отличие их от систем, подчиняющихся законам классической механики. В связи с этим и задание состояний с помощью квантовых чисел широко используется при описании состояний атомов и молекул. Так как происхождение дискретности квантовых состояний связано с граничными условиями, она не проявляется для свободных частиц, которым потенциальное поле не запрещает находиться в любой точке пространства; в этом случае и энергия может принимать любые значения.

Если частица (электрон, атом, молекула) находится в объеме размером, намного превышающим атомные, то расстояние (разница) между соседними допустимыми значениями энергии (*энергетическими уровнями*) очень мало, и поэтому дискретность не сказывается на поведении частицы. Однако ситуация кардинально меняется, если частица находится в потенциальной яме, размер которой имеет порядок размера атома. Для электрона, масса которого $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ кг, в яме шириной 0,1 нм (10^{-10} м), согласно (1.14), полная энергия

$$E_n = n^2 \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} (10^{-10})^2} = n^2 \cdot 6,025 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} = n^2 \cdot 37,7 \text{ эВ}^*.$$

Расстояние между самыми низкими уровнями энергии с $n=1$ и $n=2$ составляет 111 эВ. Для сравнения, средняя энергия одной одноатомной частицы равна $(3/2)kT$, где *постоянная* Больцмана $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютная температура в кельвинах (К). Эта энергия при комнатной температуре составляет всего $6,213 \cdot 10^{-21}$ Дж, т. е. 0,039 эВ. В этом случае дискретность значений энергии играет решающую роль при описании свойств частиц. Описанная ситуация имеет прямое отношение к таким важ-

* Электрон-вольт (эВ) — единица, принятая в физике для выражения энергии отдельных частиц, равная энергии, приобретаемой электроном, ускоренным электрическим полем с разностью потенциалов (т. е. напряжением) 1 В.

нейшим для химии системам, как электрон в атоме или молекуле или атом в составе молекулы. В этих системах частица как раз ограничена в своем движении столь малыми расстояниями. Конечно, потенциальная энергия как функция расстояния в этих системах не может быть представлена в виде прямоугольной потенциальной ямы, она является гладкой функцией расстояния и за счет этого расстояния между соседними энергетическими уровнями несколько меньше. Так, для электрона в атоме водорода разность энергий между самым низким и следующим по шкале энергии уровнем составляет 10,2 эВ. Однако это не меняет качественной картины — расстояние между энергетическими уровнями для микрочастицы, движущейся в пределах системы атомного размера, велико по сравнению со средним значением для энергии поступательного движения.

Теперь рассмотрим квантово-механический ротатор — систему, совершающую вращательное движение (вращающаяся молекула, электрон в поле атомного ядра). Решение уравнения Шредингера для такой системы требует более сложного математического аппарата и приводится в курсах квантовой механики. Здесь будет приведен лишь конечный результат этого решения.

Наиболее существенная характеристика ротатора — его момент импульса. Момент импульса — это вектор, направленный вдоль оси вращения, и поэтому он должен быть охарактеризован по модулю и направлению. Квантовая механика допускает одновременное задание модуля момента импульса и его проекции на какую-либо одну координатную ось, скажем, ось Oz . Оказывается, что модуль момента импульса может принимать дискретные значения, описываемые соотношением

$$|M| = \hbar \sqrt{n(n+1)}, \quad (1.16)$$

где $\hbar = h/2\pi$, n — любое целое не отрицательное число. При этом проекция момента импульса на ось Oz может принимать значения

$$M_z = \hbar n_z, \quad (1.17)$$

где n_z — целое число, не превышающее по абсолютной величине n . Таким образом, n_z удовлетворяет неравенству

$$-n \leq n_z \leq n \quad (1.18)$$

и при заданном n может принимать $2n+1$ разных значений, т. е. существует $2n+1$ различных состояний ротатора, обладающих одним и тем же значением модуля момента импульса.

В зависимости от физической природы некоторые частицы (электроны, нейтроны, ядра и др.) обладают внутренним моментом импульса, называемым *спином*, как будто они вращаются вокруг своей оси, хотя с точки зрения физики рассматривать какие-либо собственные вращения элементарных частиц и ядер бессмысленно. Это внутреннее свойство частиц не может быть описа-

но уравнением Шредингера. Для его описания требуется использование более общих уравнений, однако при этом сохраняют силу соотношения (1.16)—(1.18) с тем отличием, что для спина возможны полуцелые значения числа n , т. е. $1/2$, $3/2$ и т. д.

§ 1.2. Взаимодействие и энергия

Всякая система характеризуется определенным строением и степенью организации. Описать систему—это значит дать представление и о ее строении. Например, описание молекулы должно включать характеристику расположения одних атомов этой молекулы относительно других. Однако система с определенным строением может существовать только в том случае, если между частями этой системы имеется *взаимодействие*. Чтобы не просто описать строение системы, но и понять, почему она так устроена, необходимо объяснить, какие взаимодействия приводят к такому строению.

В основе взаимодействий, существенных для образования химических соединений и их превращений, главным образом лежат взаимодействия электрических зарядов, в первую очередь электростатические*. По закону Кулона сила, действующая между двумя точечными зарядами Q_1 и Q_2 , находящимися в вакууме на расстоянии r друг от друга,

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.19)$$

где ϵ_0 —электрическая постоянная, в системе СИ $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ А}^2 \cdot \text{с}^4 \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{кг}^{-1}$. Вокруг точечного заряда Q существует электрическое поле, которое может быть охарактеризовано напряженностью поля, т. е. силой, действующей на единичный заряд. Согласно закону Кулона напряженность электрического поля, создаваемого таким зарядом,

$$\mathcal{E} = Q/4\pi\epsilon_0 r^2. \quad (1.20)$$

Говоря об определяющей роли электростатических взаимодействий в химии, следует иметь в виду, что в природе вообще не так уж много фундаментальных (не зависящих друг от друга) типов взаимодействий. Это электромагнитные, гравитационные и так называемые слабые и сильные взаимодействия между элементарными частицами. Последние действуют только на очень малых расстояниях порядка размера атомных ядер и никакой ощутимой роли за пределами этих расстояний не играют. Гравитационные взаимодействия слишком малы для отдельных атомов и молекул.

* В некоторых случаях на свойства химических соединений и протекание химических реакций оказывает влияние магнитное поле.

По закону Ньютона сила, с которой притягиваются две точечные массы m_1 и m_2 на расстоянии r ,

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2},$$

где G — гравитационная постоянная, в системе СИ $G = 6,672 \times 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$. Отсюда, например, для двух протонов отношение силы гравитационного притяжения и кулоновского отталкивания составляет

$$\frac{F_{\text{грав}}}{F_{\text{кул}}} = 4\pi\epsilon_0 G \frac{m_p^2}{e^2} = 4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6,672 \cdot 10^{-11} \frac{1,672 \cdot 10^{-27}}{1,6 \cdot 10^{-38}} = 8,1 \cdot 10^{-37}.$$

Следовательно, для частиц атомного размера сила гравитационного притяжения неизмеримо меньше, чем сила кулоновского взаимодействия. Гравитационные силы могут играть сколько-нибудь заметную роль лишь в случае, если хотя бы одно из тел имеет астрономические масштабы.

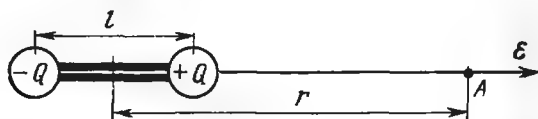


Рис. 2. Схема к определению напряженности поля $\mathcal{E}$ в точке на оси диполя

Электростатические взаимодействия проявляются, когда частицы содержат в себе электрические заряды, хотя бы и скомпенсированные. Простейшей моделью системы, содержащей электрические заряды, но в целом электронейтральной, является так называемый *электрический диполь*. Он представляет собой два заряда Q , равных по величине, но различных по знаку, находящихся на некотором расстоянии l друг от друга. Линия, соединяющая заряды, является осью диполя. Положительным направлением вдоль оси диполя считается направление от отрицательного заряда к положительному. Вокруг диполя, как и вокруг точечного заряда, существует электрическое поле. Определим, например, напряженность $\mathcal{E}$ поля диполя в точке A , находящейся на расстоянии r от центра диполя по его оси (рис. 2). Для этого нужно сложить напряженности, создаваемые отдельными точечными зарядами, составляющими диполь:

$$\mathcal{E} = -\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 (r + l/2)^2} + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 (r - l/2)^2} = \frac{2Qlr}{(r^2 - l^2/4)^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.$$

На достаточно большом расстоянии от диполя, когда можно пренебречь в знаменателе величиной $l^2/4$ по сравнению с r^2 , напряженность поля не зависит по отдельности от заряда Q и расстояния между разноименными зарядами l , а является только функцией их произведения Ql . Эта величина называется *электрическим дипольным моментом*: $p_e = Ql$. Дипольный момент — вектор и, как видно из определения, направлен от отрицательного заряда к положительному*.

Из сказанного следует, что на достаточно большом удалении от диполя ($r \gg l$) создаваемая им напряженность электрического поля

$$\mathcal{E} = \frac{2p_e}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (1.21)$$

Видно, что напряженность электрического поля диполя убывает обратно пропорционально третьей степени расстояния от диполя, т. е. более резко, чем напряженность поля, создаваемого точечным зарядом.

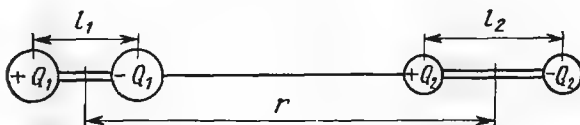


Рис. 3. Схема к определению силы взаимодействия двух диполей, находящихся на одной оси

Аналогичным образом можно рассмотреть взаимодействие между двумя диполями. Пусть для простоты оба диполя находятся на общей оси. На рис. 3 приведены параметры рассматриваемой системы (заряды и расстояния). Суммируя все четыре силы кулоновского взаимодействия F между парами точечных зарядов и полагая $r \gg l_1, l_2$, подобно предыдущему случаю, можно получить

$$F = -\frac{3p_{e1}p_{e2}}{2\pi\epsilon_0 r^4}. \quad (1.22)$$

Таким образом, сила взаимодействия между двумя диполями убывает обратно пропорционально четвертой степени расстояния. Характер этой зависимости сохраняется при любой взаимной ориентации диполей, но в выражение для напряженности поля диполя и силы взаимодействия между диполями входят углы, характеризующие их ориентацию в пространстве.

* В химической литературе часто принимают противоположное направление вектора дипольного момента, соответствующее направлению смещения электронной плотности.

Проведенное рассмотрение показывает, что в более сложной организованной системе характер взаимодействия может существенно отличаться от простого кулоновского взаимодействия — в выражении для силы взаимодействия не входит заряд частиц, вместо него электрические свойства участников взаимодействия характеризуются дипольным моментом. Изменяется показатель степени в выражении для зависимости взаимодействия от расстояния. Однако природа взаимодействий остается прежней — это кулоновские взаимодействия между электрическими зарядами.

Важнейшей характеристикой взаимодействия служит *энергия взаимодействия*. Закон сохранения энергии является одним из самых фундаментальных законов природы. Отклонения от него наблюдаются лишь в тех случаях, когда происходит взаимопревращение массы и энергии (в соответствии с законом Эйнштейна об их эквивалентности). Связь между массой и энергией выражается соотношением

$$E = mc^2, \quad (1.23)$$

где c — скорость света. Такое взаимопревращение происходит, например, при ядерных реакциях и превращениях элементарных частиц. При химических превращениях как масса, так и энергия сохраняются.

Говоря об энергии, следует подчеркнуть, что абсолютное значение можно строго приписать лишь изменению энергии системы, сопровождающему то или иное изменение состояния системы (изменение состояния системы называют обычно *процессом*, происходящим в системе). Приписать определенное значение энергии начальному или конечному состоянию системы можно лишь, выбрав некоторое условное начало отсчета энергии, т. е. приписав произвольно некоторому состоянию энергию, равную нулю. Например, для описания энергии взаимодействия между отдельными частями системы обычно принимают за нуль энергию этих частей в отсутствие взаимодействия, т. е. когда эти части достаточно удалены друг от друга и не обладают кинетической энергией.

Рассмотрим энергию взаимодействия двух точечных разноименных зарядов. Рассчитаем изменение энергии при удалении этих зарядов от некоторого расстояния r до бесконечности. Для этого нужно приложить к одному из зарядов силу, направленную навстречу силе кулоновского взаимодействия. Чтобы переместить один из зарядов на бесконечно малое расстояние dr , нужно совершить работу, равную произведению силы на перемещение. При этом произойдет увеличение энергии перемещаемого заряда:

$$dE = - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr. \quad (1.24)$$

Полное изменение энергии, которое представляет собой разность энергий на расстоянии бесконечности и на расстоянии r , получается интегрированием (1.24) по r :

$$E(\infty) - E(r) = - \int_r^{\infty} \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Если положить в соответствии со сказанным энергию $E(\infty) = 0$, то энергию взаимодействия на расстоянии r можно записать в виде

$$E(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.25)$$

Соотношение (1.24) представляет собой частную форму общей связи между силой и энергией, характеризующей взаимодействие:

$$dE = F dr \quad \left(F = - \frac{dE}{dr} \right). \quad (1.26)$$

Пользуясь этой связью, можно, например, получить энергию взаимодействия двух электрических диполей. Подставляя величину силы взаимодействия (1.22) и проводя интегрирование от произвольного расстояния r до ∞ , а также принимая за нуль энергию взаимодействия на бесконечности, получаем

$$E(r) = \int_r^{\infty} - \frac{3p_{e1}p_{e2}}{2\pi\epsilon_0 r^4} dr = - \frac{p_{e1}p_{e2}}{2\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (1.27)$$

Как было показано на примере частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме, частицы атомного размера не могут иметь любое заданное значение энергии — существует дискретный набор разрешенных значений энергии. Среди них существует некоторое минимальное значение энергии. Соответствующее этому значению энергии состояние называется *основным состоянием*. Все остальные состояния с более высокими значениями энергии называются *возбужденными*. Возбужденные состояния отдельной изолированной системы (атома, молекулы) неустойчивы, и рано или поздно происходит переход системы в основное состояние, причем избыточная энергия отдается окружающей среде, чаще всего в виде кванта электромагнитного излучения.

В целях наглядности очень часто используют *энергетические диаграммы*, на которых энергию того или иного состояния изображают горизонтальной черточкой. Положение черточки по высоте в определенном масштабе соответствует энергии системы. Расположенная ниже всех черточка определяет основное состояние. В связи с этим способом изображения энергии существует и широко используется термин *энергетический уровень* системы. Этот

термин не несет в себе никакой дополнительной информации и просто обозначает некоторое допустимое значение энергии рассматриваемой системы.

§ 1.3. Макроскопические системы и их состояние

Реально в химических исследованиях никогда не приходится иметь дело с отдельным атомом или отдельной молекулой. Исследователь всегда оперирует со скоплением огромного числа атомов или молекул — с *веществом*. Системы, в которых каждый сорт атомов или молекул представлен большим числом экземпляров, называют *макроскопическими системами*. При рассмотрении таких систем становится нереальным и нецелесообразным описывать по отдельности состояние каждой из большого числа одинаковых частиц. Поэтому для описания состояния системы обычно используют величины, характеризующие систему как целое. Совокупность всех таких величин называется *макроскопическим состоянием* системы.

Примерами таких величин могут служить температура, давление, объем, внутренняя энергия (см. § 9.2). Как и при описании состояния отдельных частиц, нет необходимости пытаться задать все свойства системы в целом. Всегда имеется некоторое минимальное число свойств, которые нужно задать, чтобы охарактеризовать состояние системы, а все остальные получаются с помощью соответствующих законов физики как их функции. Известно, например, что для идеального газа выполняется уравнение

$$pV = NkT, \quad (1.28)$$

где p — давление; V — объем; T — абсолютная температура; N — число молекул газа; k — постоянная Больцмана. Из этого уравнения следует, что давление есть функция температуры, объема и количества газа. Точно так же внутренняя энергия идеального газа является определенной, хотя в ряде случаев и довольно сложной функцией температуры. Для одноатомного газа внутренняя энергия

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (1.29)$$

Естественно, что макроскопическое состояние системы зависит от состояния отдельных составляющих эту систему частиц. Однако состояние каждой отдельной частицы в какой-либо момент времени непредсказуемо. В то же время можно говорить о вероятности в большом скоплении невзаимодействующих частиц найти частицу в некотором состоянии. Эта вероятность может быть определена как доля частиц, находящихся в данном состоянии, от общего числа частиц. Следовательно, для частиц, составляющих

макроскопическую систему, существует некоторое распределение по состояниям.

Основы статистического метода в молекулярной физике были заложены в конце прошлого века Д. К. Максвеллом и Л. Больцманом, которые нашли функции, описывающие *распределение по состояниям* молекул газа, движущихся по законам классической механики. Позднее статистический метод был распространен на квантовые системы, обладающие дискретным набором возможных состояний.

Если система находится в тепловом равновесии (т. е. все ее части имеют одинаковую температуру), то выполняется *распределение Больцмана*, согласно которому вероятность w_i найти частицу в каком-либо состоянии с энергией E_i записывается в виде

$$w_i = A \exp(-E_i/kT), \quad (1.30)$$

где A — величина, не зависящая от E_i , но, как будет показано ниже, зависящая от температуры; k — постоянная Больцмана.

Вид этого распределения можно получить из простого исходного постулата, согласно которому при заданных внешних условиях (объем, температура) вероятность состояния частицы есть функция только энергии состояния. Поскольку вероятность одновременно найти частицу 1 в состоянии с энергией E_1 , а частицу 2 в состоянии с энергией E_2 , как вероятность двух независимых событий, должна быть равна произведению вероятностей состояний с энергией E_1 и E_2 , т. е.

$$w(E_1 + E_2) = w(E_1) \cdot w(E_2),$$

то w должна быть экспоненциальной функцией энергии вида

$$w = A \exp(-\beta E), \quad (1.31)$$

где A и β не зависят от E . Из этого вида распределения вытекают следствия, которые можно сопоставить с экспериментом. При этом совпадение получается, если принять

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (1.32)$$

Сумма вероятностей всех состояний частицы должна быть равна единице, так как любая взятая наугад частица достоверно находится в одном из разрешенных состояний. Поэтому

$$A \sum_i \exp(-E_i/kT) = 1.$$

Сумма

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/kT) \quad (1.33)$$

известна в физике как сумма по состояниям или статистическая сумма. Окончательно можно записать распределение Больцмана в виде

$$w_i = \frac{1}{Z} \exp(-E_i/kT). \quad (1.34)$$

Применим формулу (1.30) к поступательному движению частицы вдоль одной из осей координат. Кинетическая энергия поступательного движения

$$E_k = \frac{mv_x^2}{2}.$$

Поскольку скорость поступательного движения может принимать любое значение, вместо вероятности w_i найти частицу с заданной скоростью (следовательно, и энергией) следует ввести вероятность dw_x обнаружить частицу, имеющую скорость в интервале $v_x, v_x + dv_x$. Учитывая распределение Больцмана, а также то обстоятельство, что найти частицу в интервале скоростей $v_x, v_x + dv_x$ тем более вероятно, чем шире сам интервал, можно написать

$$dw_x = A \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x;$$

вместо суммирования для нахождения нормирующего множителя следует провести интегрирование по всем возможным значениям v_x от $-\infty$ до $+\infty$:

$$\begin{aligned} & A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x = \\ & = A \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x\right)^2\right] d\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x\right) = \\ & = A \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du = 1, \text{ где } u = \sqrt{\frac{m}{kT}} v_x. \end{aligned}$$

Последний определенный интеграл известен как интеграл Пуассона и равен $\sqrt{\pi}$, откуда

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}.$$

Если в системе имеется N молекул, то $Ndw_x = dN_x$ есть число молекул, имеющих значение проекции скорости на ось Ox в интервале $v_x, v_x + dv_x$. Следовательно,

$$dN_x(v_x) = N \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x. \quad (1.35)$$

Это есть известное *распределение Максвелла* по скоростям для одномерного случая. Так как совершенно идентичные выражения можно записать и для движения вдоль двух других координатных осей, а три поступательные степени свободы совершенно независимы (вероятность, что частица имеет составляющую скорости вдоль оси Ox в интервале $v_x, v_x + dv_x$ не зависит от того, какова

составляющая скорости вдоль двух других координатных осей), то трехмерное распределение по скоростям получится перемножением вероятностей для движения вдоль каждой из координатных осей. Вероятность найти частицу, у которой компоненты вектора скорости находятся в интервалах v_x , $v_x + dv_x$; v_y , $v_y + dv_y$; v_z , $v_z + dv_z$, запишется так:

$$d\omega = dv_x dv_y dv_z = \\ = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z.$$

Любой вектор скорости можно представить в виде отрезка соответствующей длины в некоторой системе координат, отложенного от начала координат. Частицам, имеющим одинаковую по модулю скорость и тем самым одинаковую кинетическую энергию, будут соответствовать векторы, концы которых находятся на сфере радиуса v , т. е. сферы с поверхностью $4\pi v^2$. Частица будет обладать скоростью в интервале значений v , $v + dv$, если конец ее вектора скорости будет находиться в сферическом слое толщиной dv , т. е. в объеме $4\pi v^2 dv$. Это позволяет записать распределение Максвелла в виде, дающем вероятность найти частицу, имеющую скорость в интервале v , $v + dv$:

$$d\omega = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv. \quad (1.36)$$

ГЛАВА 2

АТОМНОЕ ЯДРО

Основополагающей структурной единицей вещества с точки зрения химии является атом. Атом состоит из электронов и атомного ядра. Объединение атомов в более сложные частицы — молекулы, ионы, свободные радикалы — происходит в результате взаимодействия ядер и электронов, образующих атом. Любые химические превращения — это превращения молекул и других сложных частиц, заключающиеся в перераспределении ядер и электронов. Поэтому химические системы можно определить как системы, состоящие из взаимодействующих ядер и электронов.

Ядра являются сложными частицами; они образованы из более простых частиц — протонов и нейтронов. Поэтому сами ядра могут претерпевать различные превращения, например радиоактивный распад. Однако при рассмотрении химических систем атомные ядра принято считать неизменными. Исследование превращений ядер выходит за рамки химии и является предметом другой области науки — ядерной физики. В то же время число

протонов и нейтронов, принимающих участие в формировании атомного ядра, определяет важнейшие для химических процессов характеристики ядра, такие, как масса, электрический заряд, устойчивость. Поэтому в химии в качестве элементарных частиц принято рассматривать электроны, протоны и нейтроны.

§ 2.1. Элементарные частицы, составляющие атом

Рассмотрим основные свойства образующих атом частиц — электронов, протонов и нейтронов. Протоны и нейтроны (*нуклоны*) образуют атомное ядро. Масса одного протона составляет $1,673 \cdot 10^{-24}$ г. Нейтрон близок по массе протону. Электрон приблизительно в 1820 раз легче протона (нейтрона), масса электрона $9,108 \cdot 10^{-28}$ г. Таким образом, основная масса атома сосредоточена в атомном ядре. Поскольку оперировать со столь малыми величинами масс не всегда удобно, массы атомных ядер, атомов, молекул чаще всего выражают не в граммах, а в специальных *атомных единицах массы* (а. е. м.). За атомную единицу массы принята углеродная единица, т. е. $1/12$ массы атома основного изотопа углерода, ядро которого образовано из шести протонов и шести нейтронов; $1 \text{ а. е. м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг.

Протон и электрон обладают электрическим зарядом. Протон заряжен положительно, электрон — отрицательно. Абсолютная величина заряда одинакова и равна $1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл. Этот наименьший из обнаруженных в природе зарядов называют *элементарным зарядом*. Нейтрон не заряжен. При распаде некоторых атомных ядер наблюдается испускание частицы, равной по массе и абсолютной величине заряда электрону, но положительно заряженной. Такая частица называется *позитроном*. Сам по себе позитрон устойчив, т. е. никаких превращений не претерпевает. Однако при встрече его с электроном происходит аннигиляция — обе частицы исчезают и вместо них рождаются кванты электромагнитного излучения.

Кроме массы и заряда элементарные частицы, как уже указывалось в § 1.1, обладают внутренним моментом импульса — *спином*. Спин перечисленных элементарных частиц характеризуется полуцелым квантовым числом $S = 1/2$. В соответствии с (1.16) и (1.17)

$$|S| = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad (2.1)$$

а его проекция на некоторую ось Oz может принимать два значения:

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar. \quad (2.2)$$

Число n_z [см. формулу (1.17)] в этом случае также является целым, но разность между соседними значениями n_z остается целым числом. В квантовой механике величину $\hbar$ часто используют в качестве единицы измерения момента импульса. В этих единицах максимальное значение проекции спина электрона, протона и нейтрона $1/2$. В дальнейшем, как это обычно делают, будем считать спин этих элементарных частиц равным $1/2$.

Таблица 1. Свойства элементарных частиц, составляющих атом

Частица	Символ	Масса, а.е.м.	Заряд в единицах элементар- ного заряда	Спин в единицах $\hbar$
Электрон	e	0,0005486	-1	1/2
Протон	p	1,00782	+1	1/2
Нейтрон	n	1,00867	0	1/2

Спин, наряду с массой и зарядом, служит основной характеристикой элементарных частиц. Спин нейтронов и протонов и возникающий в результате их суммирования спин атомных ядер не оказывают большого влияния на химические свойства атомов и молекул, однако спин электрона имеет важное значение в химии.

Основные характеристики элементарных частиц, составляющих атом, приведены в табл. 1.

§ 2.2. Атомное ядро. Изотопы

Все атомные ядра, кроме ядер атома водорода, содержат целое число протонов, большее единицы. Между ними должны действовать огромные силы отталкивания. Размер ядра — порядка 10^{-15} м. Потенциал, создаваемый одним протоном на расстоянии 10^{-15} м, составляет около 1 400 000 В, а сила отталкивания между двумя протонами на таком расстоянии равна 230 Н (ньютон). Тем не менее ядра, содержащие число протонов и нейтронов большее единицы, существуют за счет особых ядерных сил притяжения, действующих между нуклонами на очень малых расстояниях и значительно превосходящих силы электростатического отталкивания.

Важнейшая характеристика атомного ядра — число протонов (заряд ядра). В целом атом нейтрален, так как число протонов в ядре равно числу электронов в атоме. Число протонов или число электронов в атоме называется *атомным номером*, который совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Совокупность атомов с одинаковым

атомным номером называется *элементом*. В природе найдены элементы с атомными номерами от 1 до 92. После создания ядерных реакторов и сверхмощных ускорителей ученые научились получать новые элементы, не существующие на Земле. Были получены элементы с атомными номерами более 105.

Вторая основная характеристика атома — *массовое число*, равное сумме чисел протонов и нейтронов в ядре. Массовое число близко по величине к массе атома, выраженной в атомных единицах. Это получается в результате компенсирующего влияния двух факторов. С одной стороны, массы нуклонов (а. е. м.), как видно из табл. 1, несколько превышают единицу (на величину порядка 0,008). С другой стороны, происходит примерно такое же уменьшение массы в расчете на один нуклон при слиянии нейтронов и протонов в атомное ядро. Это уменьшение, известное как *дефект массы*, в соответствии с законом об эквивалентности массы и энергии (1.23) определяет энергию связи атомного ядра, т. е. энергию, которую необходимо затратить для полного расщепления ядра на составляющие его протоны и нейтроны. Например, энергия связи ядра гелия составляет 28,2 МэВ (28,2 млн. электрон-вольт или мегаэлектрон-вольт). В соответствии с уравнением (1.23) дефект массы при образовании ядра гелия составляет

$$\Delta m = \frac{28,2 \cdot 10^6 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{32 \cdot 10^{20}} = 5,026 \cdot 10^{-29} \text{ кг} = 0,0303 \text{ а. е. м.},$$

т. е. около 0,0075 а. е. м. в расчете на один нуклон.

Ядра могут содержать разное число нейтронов при одинаковом числе протонов. Атомы, построенные из таких ядер, имеют одинаковые электронные оболочки и поэтому близки по своему химическому поведению. Они называются *изотопами*. Так, существуют три изотопа водорода — с массовыми числами 1, 2, 3. Их ядра, кроме одного протона, содержат соответственно 0, 1, 2 нейтрона. Чтобы различать изотопы при написании, слева от символа элемента, обозначающего любой изотоп, ставят верхний индекс — массовое число. Лишь изотопы водорода получили специальные наименования и символы, и поэтому для них можно применять два обозначения:



Практически каждый элемент представляет собой несколько изотопов. Число известных в настоящее время различных ядер составляет более полутора тысяч: около 340 природных, остальные получены искусственным путем с помощью ядерных реакций.

Важной характеристикой изотопа служит *атомная масса изотопа*, которая представляет собой массу атома, выраженную в атомных единицах массы.

В химических реакциях сохраняется число атомов каждого элемента, более того, каждого изотопа, присутствующего в данной системе. Поэтому число атомов того или иного элемента представляет собой важную характеристику системы, в которой происходит тот или иной химический процесс. Однако реально химики имеют дело с системами, содержащими очень большое число атомов. Поэтому более удобна величина, пропорциональная числу атомов, а именно число молей. Для элемента, представленного одним изотопом, 1 моль есть такое его количество, масса которого (в г) численно равна атомной массе изотопа. 1 моль содержит

$$\frac{1 \text{ г/моль}}{1 \text{ а. е. м}} = \frac{1}{1,66057 \cdot 10^{-24}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

Эта величина, имеющая размерность 1/моль, называется *постоянной Авогадро* и обозначается N_A . Моль является основной единицей количества вещества в химии и определяется как количество вещества, содержащее N_A частиц (атомов, молекул, ионов и т. п.).

Таблица 2. Изотопный состав основных биогенных элементов

Элемент	Изотоп	Содержание, %	Элемент	Изотоп	Содержание, %
Водород	H	99,984	Углерод	^{12}C	98,9
	D	0,015		^{13}C	1,1
Азот	^{14}N	99,6	Фосфор	^{31}P	100
	^{15}N	0,4			
Кислород	^{16}O	99,76	Сера	^{32}S	95,0
	^{17}O	0,04		^{33}S	0,74
	^{18}O	0,2		^{34}S	4,24
				^{36}S	0,017

Характер взаимодействия между частицами внутри ядра не позволяет образоваться ядрам с любым количеством нейтронов и протонов. Устойчивые ядра состоят из определенных комбинаций протонов и нейтронов. Для устойчивых ядер легких элементов число протонов и нейтронов приблизительно одинаково. Например, устойчивые изотопы углерода ^{12}C и ^{13}C содержат 6 протонов и 6 или 7 нейтронов, устойчивые изотопы азота ^{14}N и ^{15}N — 7 протонов и 7 или 8 нейтронов, а устойчивые изотопы кислорода ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O — 8 протонов и соответственно 8, 9, 10 нейтронов. По мере увеличения атомного номера оптимальное отношение числа нейтронов к числу протонов возрастает, достигая у тяжелых элементов величины $\sim 1,5$. Изотопы с устойчивыми ядрами называют *стабильными изотопами*. Они имеются у всех элементов с атомными номерами от 1-го (водород) до 83-го (висмут), за исключением 43-го (технеция) и 61-го (прометия). Часто, особенно

у легких элементов, распространенность одного из стабильных изотопов резко преобладает над другими. Например, содержание дейтерия в природном водороде составляет всего 0,015% от общего содержания стабильных изотопов H и D. Содержание изотопа углерода ^{13}C в природе составляет 1,1%. Основная его часть состоит из изотопа ^{12}C . Распространенность стабильных изотопов основных биогенных элементов представлена в табл. 2.

Тяжелые элементы часто имеют несколько изотопов, содержание которых составляет десятки процентов. Ниже представлена распространенность в природе изотопов ртути:

Изотоп	^{196}Hg	^{198}Hg	^{199}Hg	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg	^{204}Hg
Содержание, %	0,16	10,0	16,8	23,1	13,2	29,8	6,8

Если элемент представлен в природе несколькими изотопами, то его *относительную атомную массу* находят как среднее значение атомных масс всех изотопов с учетом их процентного соотношения в природе. Поскольку в большинстве химических процессов соотношение изотопов остается приблизительно постоянным, средние атомные массы элементов также постоянны. Так, хлор существует в природе в виде двух изотопов в соотношении 75% ^{35}Cl и 25% ^{37}Cl , откуда следует, что атомная масса хлора должна быть $0,75 \cdot 35 + 0,25 \cdot 37 = 35,5$ а. е. м. В данном случае для расчета взяты округленные значения; точная атомная масса хлора равна 35,457 а. е. м.

Наряду с устойчивыми известны неустойчивые ядра, которые могут распадаться. Распад ядер называют *радиоактивным распадом*, а соответствующие изотопы — *радиоактивными изотопами*.

§ 2.3. Радиоактивный распад

Существует несколько типов радиоактивного распада. Для легких радиоактивных элементов типичен β -распад, сопровождающийся испусканием из ядра одного электрона (β -распад) или позитрона (β^+ -распад). Первый вид распада типичен для элементов с некоторым избытком нейтронов против оптимального. Так, β -распаду подвергаются ядра углерода ^{14}C (более тяжелые, чем стабильные изотопы ^{13}C и ^{12}C), ^3H (трития), ^{32}P и ^{33}P (более тяжелые, чем стабильный изотоп фосфора), ^{24}Na (более тяжелый, чем стабильный изотоп ^{23}Na). Наоборот, β^+ -распаду подвергаются ядра, у которых имеется дефицит нейтронов против оптимального, например, ^{11}C или ^{22}Na . Возникновение позитрона можно представить как превращение в ядре одного протона в нейтрон и позитрон. Вне ядра такой процесс требует значительной затраты энергии, так как сопровождается увеличением массы на 0,0014 а. е. м.

Второй вид распада, встречающийся преимущественно у тя-

желых атомов, *α -распад* — это распад с испусканием α -частиц, представляющих собой ядра гелия, состоящие из двух нейтронов и двух протонов.

Радиоактивный распад с испусканием β - и α -частиц приводит к изменению заряда ядра, т. е. к превращению исходного ядра в ядро другого элемента. В случае β -распада атомный номер увеличивается на единицу, при β^+ -распаде уменьшается на единицу. В обоих случаях массовое число не изменяется. В результате α -распада атомный номер уменьшается на два, а массовое число — на четыре. Часто α - и β -распад ядер сопровождается электромагнитным излучением очень высокой энергии, которое называют *γ -излучением*. Наличие γ -излучения свидетельствует, что первоначально в результате радиоактивного распада образуется ядро в возбужденном состоянии, которое переходит в основное состояние с испусканием γ -квантов. α -, β - и γ -излучения обладают высокой энергией, измеряемой сотнями тысяч и даже миллионами электрон-вольт. Для сравнения можно сказать, что энергия разрыва одной химической связи измеряется несколькими электрон-вольтами; энергия, необходимая для удаления одного электрона из окружающей атом электронной оболочки, измеряется несколькими электрон-вольтами или небольшим числом десятков электрон-вольт. Поэтому каждая α - или β -частица или γ -квант могут на своем пути произвести вполне ощутимые действия. Так, в газе, ударяясь о встречные атомы или молекулы, они способны выбивать из них электроны и превращать их в ионы. Поэтому электрическая проводимость газа становится на какой-то очень короткий промежуток времени больше, и если частица пролетела между электродами, то удастся зарегистрировать прохождение тока («вспышку» проводимости). Если число распадающихся атомных ядер не превышает нескольких тысяч в секунду, то каждая вспышка может быть зарегистрирована отдельно (проводимость, возникшая в результате пролета одной частицы успеет упасть до малых значений перед пролетом следующей частицы) и тем самым можно сосчитать число актов радиоактивного распада. Это можно сделать и другим способом, поместив радиоактивное вещество в специальный раствор, содержащий какой-либо сцинтиллятор — вещество, молекулы которого под действием β -частиц начинают испускать свет. Естественно, что каждая β -частица может вызвать свечение не очень большого числа молекул сцинтиллятора, однако современные высокочувствительные фотоумножители позволяют регистрировать такие слабые вспышки, и по числу вспышек света можно определить число распавшихся радиоактивных атомов.

Основные характеристики радиоактивных ядер — *период полураспада* и энергия испускаемых частиц.

Если в исследуемом веществе имеется только один вид радиоактивных ядер, то, зная число атомов, распавшихся в единицу времени, можно определить полное число радиоактивных атомов, так

как радиоактивный распад происходит по определенному закону: в каждый данный отрезок времени распадается в среднем определенная доля от общего числа радиоактивных атомов независимо от этого числа. Иными словами, отношение убыли числа атомов ($-dn$) за малый отрезок времени dt к общему числу атомов есть величина постоянная для данного изотопа

$$-\frac{dn}{dt} \frac{1}{n} = k. \quad (2.3)$$

Величина k в данном случае называется константой скорости радиоактивного распада. Если в каком-то образце измерено одним из указанных способов число распадов Δn за время Δt , то, зная k для данного изотопа, легко вычислить n .

Чаще для характеристики скорости распада изотопа используют понятие периода полураспада. Нетрудно убедиться, что соотношение (2.3), связывающее функцию $n(t)$ (число сохраняющихся ядер в момент времени t) и ее производную, выполняется, если

$$n = n_0 e^{-kt}, \quad (2.4)$$

где n_0 — число атомов радиоактивного изотопа в исходный момент времени.

Найдем время, в течение которого число атомов радиоактивного изотопа уменьшится вдвое и станет равным $n_0/2$. Это время обозначается $t_{1/2}$ (период полураспада). Из (2.4) следует, что при этом $e^{-kt_{1/2}} = 1/2$ и, следовательно,

$$kt_{1/2} = \ln 2 = 0,693. \quad (2.5)$$

Период полураспада, как и константа k , — постоянная величина, не зависящая от числа радиоактивных атомов в образце. Это означает, что за время $t_{1/2}$ в образце останется $1/2$ исходного количества радиоактивных атомов, за время $2t_{1/2}$ — $1/4$, за $3t_{1/2}$ — $1/8$ и т. д. (рис. 4).

Периоды полураспада для разных изотопов могут быть самыми разными. Зарегистрированы некоторые изотопы, для которых период полураспада измеряется долями секунды (период полураспада изотопов ^{215}At , ^{218}At порядка 10^{-4} с). В то же время известны радиоактивные элементы с периодом полураспада в миллиарды лет. Например, период полураспада природного изотопа ^{40}K

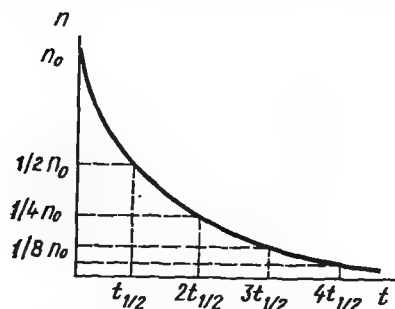
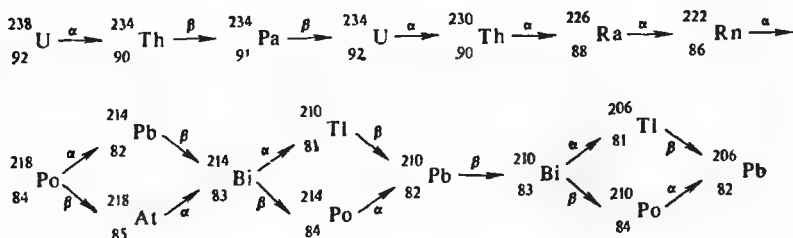


Рис. 4. Число ядер радиоактивного изотопа n с периодом полураспада $t_{1/2}$ как функция времени t

$1,26 \cdot 10^9$ лет, природного изотопа тория ^{232}Th $1,39 \cdot 10^{10}$ лет, самария ^{147}Sm $1,2 \cdot 10^{11}$ лет, урана ^{238}U $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Конечным итогом распада радиоактивного элемента является образование стабильного изотопа. Однако это превращение может проходить не непосредственно, а через промежуточное образование других радиоактивных ядер. Последовательность изотопов, происходящих от общего предшественника, в которой каждый последующий изотоп получается в результате распада предыдущего, называют *радиоактивным рядом*. В природе обнаружено три таких радиоактивных ряда. В качестве примера приведем радиоактивный ряд, начинающийся с наиболее распространенного изотопа урана ^{238}U :



Нижний индекс при символе элемента — атомный номер изотопа; над стрелками показаны частицы, испускаемые на соответствующей стадии распада. Поскольку все стадии распада связаны либо с α -, либо с β -излучением, на каждой стадии массовое число либо уменьшается на четыре (α -распад), либо не изменяется (β -распад). Поэтому массовые числа всех членов одного радиоактивного ряда отличаются на величины, кратные четырем, т. е. могут быть описаны формулой

$$M = 4n + m,$$

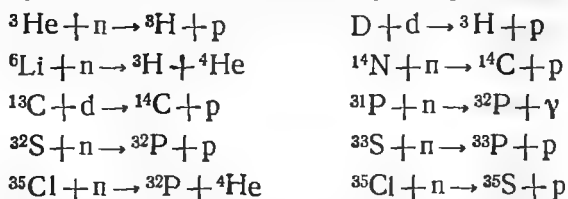
где n и m — целые числа, причем m постоянно для данного ряда. В ряду ^{238}U $m=2$. Помимо этого ряда известен природный радиоактивный ряд, происходящий от изотопа тория ^{232}Th , заканчивающийся стабильным изотопом свинца ^{208}Pb , и ряд, происходящий от изотопа урана ^{235}U , который заканчивается стабильным изотопом свинца ^{207}Pb . Значения m для этих рядов равны соответственно 0 и 3. Ряд с $m=1$ в природе не обнаружен; он создан искусственным путем, начинается с изотопа 93-го элемента — нептуния ^{237}Np и заканчивается стабильным изотопом висмута ^{209}Bi . Естественно, что наряду с радиоактивными ядрами, имеющими период полураспада, соизмеримый с временем существования солнечной системы, в природе встречаются и все промежуточные продукты их распада. Так, в природе существует изотоп радия ^{226}Ra с периодом полураспада всего 1622 года, который является продуктом радиоактивного распада урана и поэтому непрерывно возникает из при-

родного урана. Всего в природе известно около 70 радиоактивных изотопов. Некоторые из них непрерывно образуются в небольших количествах в результате ядерных реакций, протекающих под действием космического излучения. Например, в верхних слоях атмосферы нейтроны, содержащиеся в космическом излучении, взаимодействуя с ядрами азота, образуют изотопы углерода ^{14}C и водорода ^3H



Однако содержание этих изотопов в природе чрезвычайно мало — один атом ^{14}C приходится на 10^{14} атомов углерода, а один атом трития — на 10^{20} атомов водорода.

Изотопы широко применяются в научных исследованиях, где они используются как меченые атомы для выяснения механизма химических и, в частности, биохимических процессов. Для этих целей необходимы значительные количества изотопов. Стабильные изотопы получают выделением из природных элементов, а радиоактивные в большинстве случаев с помощью ядерных реакций, которые осуществляются искусственно в результате действия на подходящие элементы нейтронного излучения ядерных реакторов или мощных потоков частиц с высокими энергиями (например, дейтронов — ядер дейтерия d), создаваемых ускорителями. Один и тот же изотоп можно получить различными путями. Так, например, радиоактивные изотопы водорода, углерода, фосфора и серы, наиболее широко используемые в практике биологических исследований, образуются в результате следующих ядерных реакций:



Периоды полураспада полученных изотопов, а также энергии испускаемых ими β -частиц (электронов) приведены в табл. 3.

Таблица 3. Характеристика некоторых радиоактивных изотопов, используемых в биологии

Уравнение распада	$t_{1/2}$	Энергия, МэВ
$^3\text{H} \rightarrow \text{He} + \text{e}$	12,26 лет	0,018
$^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \text{e}$	5570 »	0,155
$^{32}\text{P} \rightarrow ^{32}\text{S} + \text{e}$	14,3 сут	1,71
$^{33}\text{P} \rightarrow ^{33}\text{S} + \text{e}$	25 »	0,26
$^{35}\text{S} \rightarrow ^{35}\text{Cl} + \text{e}$	87 »	0,168

§ 2.4. Метод меченых атомов

Изотопы одного и того же элемента практически не отличаются по химическим свойствам. В то же время одинаковые по строению, но различные по изотопному составу молекулы можно различать физическими методами. Самым общим различием таких молекул является различие в массах. Это позволяет определять изотопный состав молекул с помощью масс-спектрометра.

В масс-спектрометре (рис. 5) молекулы в высоком вакууме бомбардируются потоком электронов, которые выбивают из них собственные электроны, превращая их в положительно заряженные ионы. Пучок таких ионов ускоряется электрическим полем и попадает в магнитное поле. При этом за счет сил Лоренца ионы отклоняются от прямолинейного движения. Сила Лоренца зависит от заряда иона Q и скорости его движения, а ускорение, отклоняющее пучок ионов, определяется и массой ионов. В итоге угол отклонения зависит от отношения Q/m и оказывается разным для частиц разной массы. Если, например, в пучке имелись молекулы $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$, то после прохождения магнитного поля они образуют три отдельных пучка. Можно измерить интенсивность каждого пучка и тем самым определить относительное содержание каждого из трех видов молекул.

Содержание молекул, в которые входит радиоактивный изотоп какого-либо из составляющих их элементов, определяется с помощью счетчиков радиоактивности. Если известна константа радиоактивного распада k , то содержание радиоактивного изотопа в образце (число атомов радиоактивного изотопа n) определяется по (2.4); если измерить с помощью счетчика радиоактивности число распадов в единицу времени $\frac{dn}{dt}$, то

$$n = -\frac{1}{k} \frac{dn}{dt}.$$

Для изотопов с не слишком большими периодами полураспада это позволяет определять очень малые количества радиоактивного изотопа, а тем самым и содержащего его вещества. Современные счетчики радиоактивности позволяют надежно зарегистрировать скорость распада, если она достигает нескольких актов распада в секунду. Таким образом, можно надежно зарегистрировать число атомов, равное $10/k$. Для углерода ^{14}C константа скорости рас-

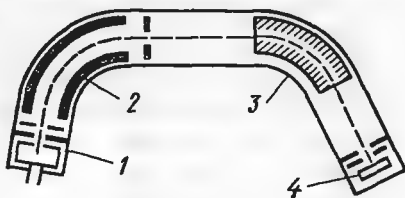


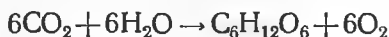
Рис. 5. Принципиальная схема масс-спектрометра:

1 — источник ионов; 2 — электростатический анализатор; 3 — магнитный анализатор; 4 — коллектор приемника ионов

пада $k = 3,92 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ и, следовательно, можно зарегистрировать $2,5 \cdot 10^{12}$ атомов ^{14}C . В случае ^{32}P с $k = 5,83 \cdot 10^{-7}$ можно зарегистрировать с хорошей точностью $1,7 \cdot 10^7$ атомов.

Наличие в каком-либо соединении необычного стабильного изотопа (сверх его естественного содержания, определяющегося распространенностью изотопа в природе) или радиоактивного изотопа позволяет проследить пути превращения этого соединения в присутствии большого числа других соединений, содержащих тот же элемент. Молекулы рассматриваемого соединения или, вернее, атомы элемента, входящего в это соединение, оказываются мечеными; они легко определяются на фоне других, немеченых атомов того же элемента. Идею метода нетрудно понять на примере установления пути образования кислорода при фотосинтезе.

Фотосинтез — один из важнейших процессов в биосфере; продуктом его являются практически все природные органические соединения. Под действием света, поглощаемого пигментом зеленых растений хлорофиллом, происходит в конечном итоге образование глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и кислорода из диоксида углерода и воды. Согласно полному уравнению фотосинтеза



можно было бы ожидать, что кислород, по крайней мере частично, получается из CO_2 . В шести молекулах воды просто не хватает кислорода для образования шести молекул O_2 . С использованием в одних исследованиях воды, меченой по кислороду, H_2^{18}O , в другом случае — меченого оксида C^{18}O_2 , было показано, что в первом случае получается $^{18}\text{O}_2$, во втором $^{16}\text{O}_2$. Следовательно, весь кислород при фотосинтезе происходит из воды. Кислород из CO_2 может частично попасть в состав молекулы глюкозы, частично — в состав вновь образующихся молекул воды. Уравнение реакции, протекающей в присутствии воды H_2^{18}O , правильнее записать в виде



В сложных химических и биологических процессах нередко количество какого-то вещества остается постоянным не потому, что с веществом ничего не происходит, а потому, что количество вещества, образующегося из каких-либо предшественников, и количество вещества, исчезающего за тот же промежуток времени в результате свойственных ему превращений, оказывается одинаковым. Например, содержание белков в плазме крови в норме остается приблизительно постоянным; однако на самом деле они непрерывно обновляются. Это нетрудно зарегистрировать, если ввести в кровь меченые аминокислоты, из которых синтезируются белки. При этом, помещая в счетчик радиоактивности белки, взятые через разные отрезки времени после инъекции аминокислот, можно увидеть, что белки становятся радиоактивными и их радиоактивность нара-

стает в течение некоторого периода времени. Это означает, что синтезируются новые молекулы белков. А в силу постоянства их содержания следует, что они и разрушаются, т. е. происходит непрерывный обмен белков.

Для получения меченых соединений приходится, как правило, исходить из сравнительно простых веществ, обогащенных каким-либо стабильным изотопом, или из получаемых в ядерных реакторах радиоактивных веществ.

Более сложные соединения синтезируют химическим или биохимическим путем. Например, многие сложные природные органические молекулы с меченым углеродом ^{14}C выделяют из растений, выращенных в среде $^{14}\text{CO}_2$. Поскольку химические свойства $^{14}\text{CO}_2$ не отличаются от свойств природного $^{12}\text{CO}_2$, он хорошо усваивается растениями, и из него в результате фотосинтеза получают различные меченые ^{14}C органические соединения — сахара, аминокислоты и т. п.

ГЛАВА 3

СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЯ АТОМА

Согласно законам классической механики частицы (или тела), на которые действуют силы притяжения с энергией взаимодействия, обратно пропорциональной расстоянию до центра притяжения, вращаются относительно этого центра (или, как говорят, движутся по орбитам), если их кинетическая энергия меньше абсолютного значения потенциальной, т. е. полная энергия отрицательна (при положительной суммарной энергии частицы разлетятся на бесконечное расстояние). Так описывается, например, движение планет и комет вокруг Солнца и спутников вокруг Земли. Для описания движения электрона в пространстве атомных размеров, как было показано ранее (см. § 1.1), классическая механика непригодна даже в качестве грубого приближения. Более того, по законам классической физики электрон при своем движении вокруг ядра должен непрерывно терять энергию в виде излучения и за очень короткое время упасть на ядро. Однако атомы являются устойчивыми образованиями и могут существовать неопределенно долгое время. Имея наименьшую массу, электрон является «самой квантовой» частицей в химических системах, и именно это обстоятельство определяет своеобразие строения и поведения таких систем. Все химические свойства веществ обусловлены квантовой природой образующих их частиц и прежде всего электронов.

§ 3.1. Атом водорода. Атомные орбитали

Простейший атом — атом водорода — образован из двух частиц: электрона и ядра, содержащего один протон. Оператор потенциальной энергии такой системы имеет вид, совпадающий с вы-

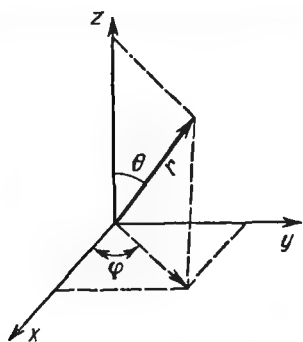
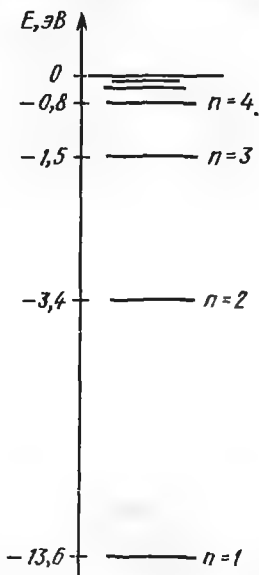


Рис. 6. Связь между сферическими и декартовыми координатами

Рис. 7. Энергетическая диаграмма состояний электрона в атоме водорода



ражением для энергии электростатического притяжения между двумя элементарными зарядами противоположного знака:

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.1)$$

Поскольку U — функция расстояния r , удобнее пользоваться сферическими координатами r, θ, φ , связь которых с декартовыми координатами x, y и z (рис. 6) дается уравнениями

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi; & y &= r \sin \theta \sin \varphi; & z &= r \cos \theta \\ (0 \leq r \leq \infty, & 0 \leq \theta \leq \pi, & 0 \leq \varphi \leq 2\pi). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Уравнение Шредингера для атома водорода имеет строгое решение в элементарных функциях, в результате которого находятся волновые функции (как функции сферических координат) и разрешенные значения энергии системы в стационарных состояниях. Эти функции могут быть представлены в виде произведения

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi),$$

в котором $R(r)$ называют радиальной частью, а $Y(\theta, \varphi)$ — угловой частью волновой функции.

Если принять за нуль энергию покоящихся разьединенных электрона и ядра, то при $E > 0$ в системе не образуются связанные состояния (атом), т. е. электрон не локализован вблизи ядра; при этом энергия системы может принимать любые положительные значения (или, как говорят, имеет непрерывный энергетический спектр).

При отрицательных значениях полной энергии ($E < 0$) существуют только связанные состояния, т. е. электрон локализован в ограниченной области пространства вблизи ядра. В этом наиболее интересном для химии случае решение уравнения Шредингера приводит к дискретному набору волновых функций и дискретному набору значений энергии, которые определяются уравнением

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (3.3)$$

где n — любое целое положительное число, называемое *главным квантовым числом*.

Выражение (3.3) не вполне строгое, поскольку речь идет об относительном движении двух частиц — электрона с массой m_e и протона с массой M . Поэтому в оператор уравнения Шредингера (1.11) должна входить их приведенная масса, определяемая уравнением (1.8). Однако легко видеть, что эта приведенная масса мало отличается от m_e , так как $m_e \ll M$ и, следовательно,

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \simeq \frac{m_e M}{M} = m_e. \quad (3.4)$$

Тем не менее существует очень небольшое, но вполне измеримое (сотые доли процента) различие в значениях E_n для трех изотопов водорода.

Если энергию выразить в электрон-вольтах, то формулу (3.3) можно записать так:

$$E = -\frac{13,6}{n^2}. \quad (3.5)$$

Наименьшее значение энергии получается при $n=1$ и составляет $-13,6$ эВ. Эта энергия соответствует основному состоянию электрона в атоме водорода. Энергетическая диаграмма атома водорода представлена на рис. 7. Этот результат, как и ряд других, вытекающих из квантово-механического рассмотрения атома водорода, переносится на любые так называемые водородоподобные частицы, состоящие из положительно заряженного ядра и одного электрона. К такой частице, например, относится ион He^+ , состоящий из ядра гелия и одного электрона. В этом случае заряд ядра в 2 раза больше, чем заряд протона. В общем случае речь может идти о водородоподобной частице с ядром, имеющим заряд Z , где Z — по-

рядковый номер ядра. При этом оператор потенциальной энергии (3.1)

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

т. е. вместо e^2 в него входит Ze^2 . Поэтому в выражение для энергии также следует ввести Ze^2 вместо e^2 :

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (3.6)$$

или в электрон-вольтах

$$E = -\frac{13,6 Z^2}{n^2} \text{ эВ}. \quad (3.7)$$

Волновая функция основного состояния электрона в атоме водорода имеет вид

$$\psi = \frac{1}{a_0^{3/2} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (3.8)$$

где a_0 — боровский радиус *,

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (3.9)$$

Вероятность найти электрон на этом расстоянии от ядра максимальна. Каждому расстоянию r соответствует слой толщиной dr с поверхностью $4\pi r^2$ и объемом $4\pi r^2 dr$. Поэтому вероятность найти электрон на расстоянии r от ядра

$$dw = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr.$$

График функции $4\pi r^2 |\psi|^2$ приведен на рис. 8. Максимум этой функции находится при $r = a_0$.

Значению $n=1$ соответствует одно состояние электрона, т. е. одна волновая функция. Любому $n>1$ соответствует несколько различных состояний электрона. Так как n однозначно определяет энергию электрона в атоме H, то и каждому значению энергии,

* Впервые еще до появления современной квантовой механики дискретность орбит электрона была постулирована в теории Бора. Согласно этой теории разрешенными являются орбиты, при движении по которым момент импульса кратен величине $\hbar$. При этом центробежная сила, действующая на электрон, должна быть равна силе кулоновского притяжения его к ядру. Из этих двух условий, а именно $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m\omega^2 r$ и $m\omega r^2 = \hbar n$, исключив ω , можно получить выражение для радиусов разрешенных орбит:

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} n^2 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2 = a_0 n^2.$$

т. е. каждому энергетическому уровню при $n > 1$, соответствует несколько разных состояний. В этом случае энергетический уровень называют *вырожденным*, а число разных состояний, соответствующих этому уровню, называют кратностью вырождения.

Последнее понятие требует некоторого пояснения. Надо уяснить, какие состояния, соответствующие одному и тому же вырожденному энергетическому уровню, следует рассматривать как разные. Дело в том, что из уравнения Шредингера однозначно следует, что если две волновые функции ψ_1 и ψ_2 являются решением этого уравнения при одном и том же значении E , то и любая функция вида

$$\psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2$$

(где a_1 и a_2 — постоянные числа) также будет решением этого уравнения при том же значении E и, следовательно, при выполнении условия нормировки (1.14) будет соответствовать некоторому возможному состоянию той же системы. Действительно, из очевидных свойств оператора $\hat{H}$, а фактически из свойств оператора дифференцирования следует, что

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \hat{H}(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = a_1\hat{H}\psi_1 + a_2\hat{H}\psi_2 = \\ &= a_1E\psi_1 + a_2E\psi_2 = E(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = E\psi. \end{aligned}$$

Про функцию ψ говорят, что она является линейной комбинацией функций ψ_1 и ψ_2 . Аналогично может быть построена линейная комбинация большего числа функций. Ясно, что число различных линейных комбинаций даже двух функций бесконечно велико. Это означает, что возможно либо одно состояние, соответствующее энергии E , либо бесчисленное множество разных состояний. Однако в большом числе случаев, в частности для атома водорода, можно записать все волновые функции, описывающие состояния с определенным значением E , в виде линейных комбинаций некоторого определенного числа линейно независимых волновых функций (т. е. таких функций, что ни одна из них не может быть записана в виде линейной комбинации остальных). Именно линейно независимые волновые функции рассматриваются в квантовой механике как существенно разные, и число этих функций определяет кратность вырождения соответствующего энергетического уровня*.

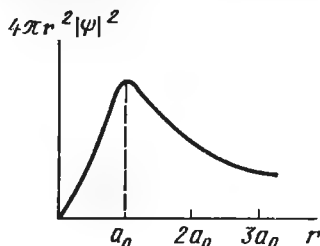


Рис. 8. Зависимость функции $4\pi r^2 |\psi|^2$ от r для основного состояния атома водорода

* Следует подчеркнуть, что понятие «вырожденное» относится именно к энергетическому уровню, а не к состоянию. К сожалению, нередко в литературе можно встретить термин «вырожденное состояние». Это выражение следует рассматривать как некоторый вулгаризм в научной терминологии и понимать под ним «вырождение уровня энергии», соответствующего определенной группе состояний.

Набор линейно независимых волновых функций, необходимый для описания любого состояния с заданным значением энергии, может быть выбран различными способами. Для большинства задач, связанных с описанием строения атомов и молекул, прежде всего выбирают такие волновые функции, чтобы соответствующие им состояния обладали определенным значением момента импульса. Эти состояния могут быть охарактеризованы с помощью *азимутального* (орбитального) *квантового числа*, которое принято обозначать буквой l . Согласно общей формуле (1.16) момент импульса электрона в атоме водорода как функция азимутального квантового числа запишется в виде

$$|M| = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (3.10)$$

При этом l может принимать только значения, меньшие n , т. е. удовлетворять неравенству

$$0 \leq l < n. \quad (3.11)$$

Состояние электрона в атоме водорода определяется однозначно только в случае, когда $l=0$. При $l>0$ определенной паре значений квантовых чисел n и l соответствует несколько линейно независимых волновых функций. Число их равно $2l+1$. Набор этих функций выбирают одним из двух излагаемых ниже способов. Можно выбрать эти функции так, чтобы соответствующие состояния имели определенное значение проекции момента импульса на некоторую ось Oz . Этот набор функций особенно удобен тогда, когда в пространстве физически выделено некоторое направление, например при рассмотрении атома в магнитном поле. Каждое из состояний в этом случае может быть охарактеризовано определенным квантовым числом m , называемым *магнитным квантовым числом*. В соответствии с общей формулой (1.17) проекция момента импульса на ось Oz

$$M_z = \hbar m. \quad (3.12)$$

Квантовое число m может принимать целочисленные значения, удовлетворяющие неравенству

$$-l \leq m \leq +l. \quad (3.13)$$

Квантовые числа n , l , m полностью определяют орбитальное состояние электрона, т. е. каждому набору значений этих трех чисел, удовлетворяющему неравенствам (3.11) и (3.13), соответствует одна и только одна волновая функция $\psi(r, \theta, \varphi)$. При $m \neq 0$ функции содержат комплексный множитель $\cos m\varphi + i \sin m\varphi$. Волновые функции, соответствующие определенному значению m , будем в дальнейшем обозначать как ψ_m , например ψ_0 , ψ_{+1} , ψ_{-1} и т. д.

Второй вариант набора линейно независимых волновых функций, соответствующих состояниям с заданными n и l , наиболее широко используемый при рассмотрении строения молекул, получа-

ется из первого заменой каждой пары функций ψ_{+m} , ψ_{-m} при $m \neq 0$ их линейными комбинациями

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{+m} + \psi_{-m}); \quad \psi = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{+m} - \psi_{-m}).$$

В дальнейшем чаще всего будет использоваться именно этот набор волновых функций. Однако прежде чем перейти к их описанию, введем некоторые дополнительные понятия.

Поскольку согласно постулатам квантовой механики нельзя говорить о точке пребывания электрона в атоме в какой-то определенный момент времени, то с позиций «наблюдателя» электрон оказывается как бы размазанным в некоторой области пространства, окружающей ядро. Поэтому часто говорят о некотором *электронном облаке*, окружающем ядро, считая это облако более плотным там, где вероятность найти электрон больше. Вместо понятия «плотность вероятности нахождения электрона в некоторой точке» можно в рамках этой аналогии пользоваться термином «плотность электронного облака». Волновые функции электрона в атоме часто называют *атомными орбиталями* (АО). По аналогии с тем, как про тело макроскопических размеров, которое движется по некоторой орбите, говорят, что оно находится на орбите, про электрон говорят, что он находится на некоторой атомной орбитали.

Как видно из уравнения (3.5), главное квантовое число однозначно определяет энергию электрона в атоме водорода; от двух других квантовых чисел энергия в этом случае не зависит. Это положение не сохраняется для многоэлектронных атомов; энергия электронов в общем случае оказывается функцией и других квантовых чисел.

Азимутальное квантовое число l в значительной мере определяет характер симметрии волновой функции, т. е. симметрию орбитали (форму электронного облака). При $l=0$ орбиталь обладает сферической симметрией, т. е. в сферических координатах волновая функция зависит только от r и не зависит от угловых координат θ и φ . Это уже демонстрировалось на примере волновой функции основного состояния электрона в атоме водорода. Сферически симметричные состояния с $l=0$ называют *s-состояниями* и для их обозначения используют символы $1s$, $2s$, $3s$ и т. д., указывая цифрой значение главного квантового числа.

Если $l \neq 0$, то волновая функция электрона становится функцией не только r , но и одной или обеих угловых переменных и теряет сферическую симметрию. Состояния с $l=1$ получили название *p-состояний*. Этих состояний существует три, а именно p_x , p_y и p_z . Их волновые функции связаны с волновыми функциями ψ_0 , ψ_{+1} и ψ_{-1} соотношениями

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{+1} + \psi_{-1}); \quad \psi_{p_y} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_{+1} - \psi_{-1}); \quad \psi_{p_z} = \psi_0.$$

В качестве примера можно привести волновую функцию состояния $2p_x$:

$$\psi_{2p_x} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \exp(-r/2a_0) \sin\theta \cos\varphi = \frac{x}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \exp(-r/2a_0).$$

Эта функция соответствует электронному облаку, вытянутому вдоль оси Ox , так как именно вдоль этой оси угловой множитель $\sin\theta \cos\varphi$ имеет наибольшее абсолютное значение, равное 1. Заметим, что сама волновая функция в этом случае принимает как положительное (в области значений φ от 0 до $\pi/2$ и от $3\pi/2$ до 2π), так и отрицательное значение (в области от $\pi/2$ до $3\pi/2$). Аналогично волновые функции ψ_{2p_y} и ψ_{2p_z} вытянуты вдоль осей Oy и Oz .

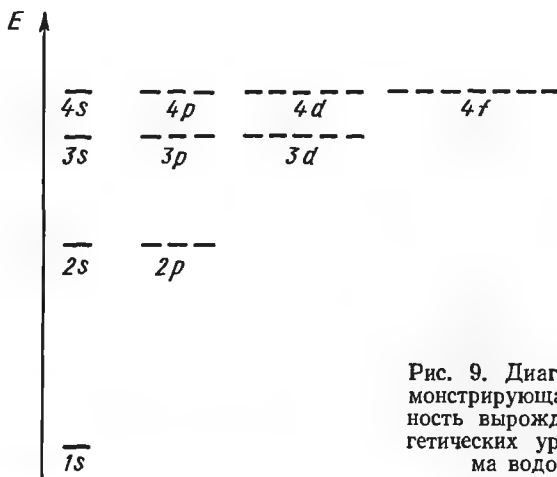


Рис. 9. Диаграмма, демонстрирующая кратность вырождения энергетических уровней атома водорода

Еще менее симметричны волновые функции, соответствующие более высоким значениям l . Состояния с $l=2$ называют *d-состояниями*, а с $l=3$ — *f-состояниями*. Ниже приводятся обозначения пяти наиболее часто используемых в химии волновых функций *d-состояний* и их связь с набором функций ψ_m :

$$\psi_{d_{z^2}} = \psi_0; \quad \psi_{d_{xz}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{+1} + \psi_{-1});$$

$$\psi_{d_{yz}} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_{+1} - \psi_{-1});$$

$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{+2} + \psi_{-2});$$

$$\psi_{d_{xy}} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_{+2} - \psi_{-2}).$$

Перечень орбитальных состояний электрона в атоме водорода до значений главного квантового числа $n=4$ приведен в табл. 4 и в виде энергетической диаграммы представлен на рис. 9.

Таблица 4. Возможные орбитальные состояния электрона в атоме водорода

n	l	Обозначение состояний	m	Число состояний (n^2)
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1+3=4
	1	2p	1, 0, -1	
3	0	3s	0	1+3+5=9
	1	3p	1, 0, -1	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	
4	0	4s	0	1+3+5+7=16
	1	4p	1, 0, -1	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	

В табл. 5 представлены волновые функции, соответствующие трем низшим энергетическим уровням атома водорода. Отметим, что произведение, содержащее угловую часть волновой функции, умноженную на r^l , где l — азимутальное квантовое число, может быть записано в виде простого выражения в декартовых координатах.

Для ряда целей бывает удобно пользоваться графическим изображением волновых функций. Их можно представить в виде системы контуров, соответствующих определенным значениям волновой функции. В качестве примера на рис. 10 представлены контуры s - и p_z -орбиталей. Другой более широко употребляемый способ изображения волновых функций — это полярные диаграммы, на которых изображена угловая часть волновой функции. При этом на исходящих из ядра радиусах-векторах откладываются точки, соответствующие в определенном масштабе угловой части функции. Внутри каждой области, очерчивае-

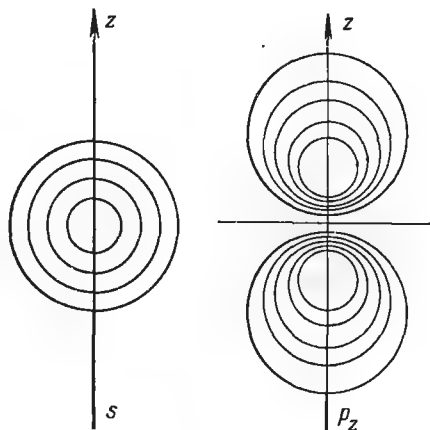


Рис. 10. Контуры s - и p_z -орбиталей

Таблица 5. Волновые функции, соответствующие трем нижним энергетическим уровням атома водорода

Квантовые числа			Волновые функции
n	l	m	
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-5/2} r e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-5/2} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \varphi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-5/2} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \varphi$
3	0	0	$\psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} (a_0)^{-3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-5/2} r \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-5/2} r \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \varphi$
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-5/2} r \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \sin \varphi$
3	2	0	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
			$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
3	2	± 2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
			$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

мой полярной диаграммой, ставится знак волновой функции в этой области. На рис. 11 приведены полярные диаграммы для s -, p - и d -орбиталей.

Учитывая, что каждому значению l отвечает $2l+1$ разных состояний, а при заданном n l принимает значения от 0 до $n-1$, нетрудно посчитать, пользуясь формулой для арифметической прогрессии, что кратность вырождения n -го энергетического уровня

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Уравнение Шредингера описывает состояние электрона в трехмерном пространстве. В соответствии с этим состояние электрона задается посредством трех квантовых чисел. Однако электроны об-

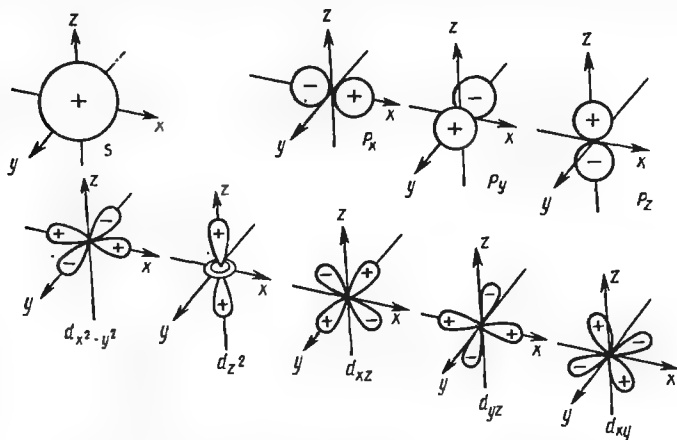


Рис. 11. Полярные диаграммы s -, p - и d -орбиталей

ладают еще и спином, который не связан с движением в трехмерном пространстве, но может иметь различные независимые ориентации. Поэтому спиновое число m_s вводится как дополнительная и независимая характеристика состояния электрона. Таким образом, полное описание состояния электрона осуществляется с помощью набора четырех квантовых чисел n , l , m , m_s . Так как m_s может принимать значения $\pm 1/2$, то при одинаковых n , l , m могут быть два состояния, которые описываются одной и той же функцией ψ , но отличаются ориентацией спина. Так, для основного состояния атома водорода, описываемого волновой функцией (3.8), полный набор квантовых чисел записывается в виде

$$n=1; l=0; m=0; m_s=\pm 1/2.$$

В отсутствие внешних электрических и магнитных полей энергия не зависит от ориентации спина. В скоплении большого числа ато-

мов Н половина из них имеет $m_s = +1/2$, а другая половина $m_s = -1/2$. Следовательно, если учитывать различные спиновые состояния, то кратность вырождения n -го энергетического уровня будет равна $2n^2$.

§ 3.2. Многоэлектронные атомы

Простейшей многоэлектронной частицей является атом He, в котором имеется два электрона. Если удалить один электрон, то образующийся ион He⁺ представляет собой одноэлектронную систему и, таким образом, водородоподобную частицу. Согласно (3.6) энергия электрона

$$E_n = -\frac{54,4}{n^2} \text{ эВ.}$$

В основном состоянии ($n=1$) энергия электрона в ионе He⁺ равна —54,4 эВ. Однако энергия двух электронов в атоме He уже не равна удвоенной энергии одного электрона, а, как показывает опыт, составляет —79 эВ. Следовательно, для удаления первого электрона из атома He требуется энергия 24,6, а не 54,4 эВ. Это вполне понятно, так как отталкивание, создаваемое вторым электроном, облегчает удаление первого.

Необходимость учета отталкивания между электронами чрезвычайно усложняет расчет волновых функций и энергетических уровней электронов в многоэлектронных атомах. Поэтому в случае многоэлектронных систем используют различные приближения, среди которых наиболее широко применяется одноэлектронное приближение. В его основе лежит представление о существовании индивидуальных состояний каждого электрона в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Эти состояния описываются соответствующими одноэлектронными волновыми функциями, из которых может быть сконструирована полная волновая функция многоэлектронной системы.

Таким образом, в одноэлектронном приближении каждый электрон можно описать отдельной волновой функцией. Если она зависит только от пространственных координат, то ее называют орбиталью. Если же эта функция включает полный набор координат электрона (как пространственных, так и спиновых), то она называется *спин-орбиталью*.

Фундаментальную роль в поведении многоэлектронных систем играет *принцип Паули* (принцип исключения или запрета), согласно которому на одной спин-орбитали не может находиться более одного электрона, т. е. в атоме не может существовать двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Принцип Паули относится к основным законам природы и выражает одно из важнейших свойств не только электронов, но и всех других

микрочастиц, которые имеют полуцелые значения спинового числа (в том числе протонов, нейтронов и многих ядер).

Каждой атомной орбитали соответствуют две спин-орбитали. Поэтому согласно принципу Паули на одной атомной орбитали, определяемой тремя квантовыми числами n , l , m , может находиться не более двух электронов.

Если на какой-либо атомной орбитали находится два электрона, то ее называют *заполненной орбиталью*. При этом спиновые состояния электронов должны различаться. В этом случае говорят, что *спины антипараллельны*. Два электрона, находящиеся на одной атомной орбитали, называют *спаренными электронами*. Если на атомной орбитали находится один электрон, то этот электрон называют *неспаренным*. Он, естественно, может находиться в любом из двух возможных спиновых состояний. Если на атомной орбитали не имеется ни одного электрона, то такую орбиталь называют *незаполненной* или *вакантной орбиталью*. Таким образом, принцип Паули не только ограничивает число электронов на атомной орбитали, но и определяет взаимную ориентацию спинов электронов на заполненных орбиталях. Это имеет огромное значение для строения многоэлектронных атомов и определяет важнейшие свойства всех химических систем.

Эффективное поле, в котором находится электрон в атоме, имеет сферическую симметрию, и поэтому одноэлектронное приближение позволяет описывать состояния электронов в многоэлектронных системах с помощью того же набора орбиталей, что и в атоме водорода. Однако межэлектронное отталкивание приводит к тому, что энергия состояния определяется не только главным квантовым числом, но и азимутальным. Обычно говорят, что происходит расщепление энергетических уровней с одним значением главного квантового числа.

Энергетическая диаграмма орбиталей многоэлектронного атома представлена на рис. 12. Каждое орбитальное состояние на этой

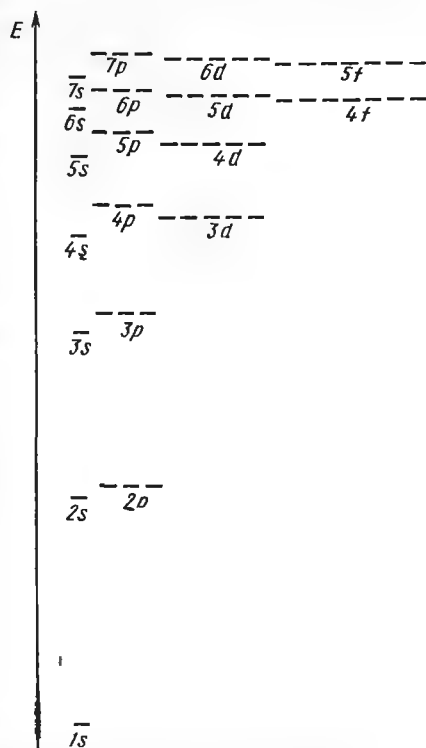


Рис. 12. Энергетическая диаграмма орбиталей многоэлектронного атома

схеме изображено черточкой; на нем может разместиться не более двух электронов с противоположными ориентациями спинов. Электроны обозначаются вертикальными стрелками, причем разные направления стрелок соответствуют разным ориентациям спинов.

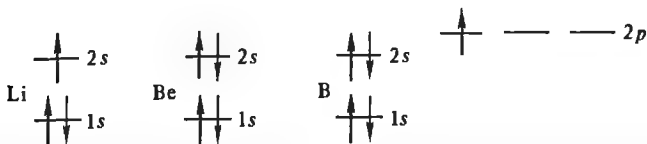
Энергетическая диаграмма на рис. 12 является приближенной. Она описывает порядок заполнения электронами атомных орбиталей большинства элементов. Однако в некоторых случаях наблюдаются отклонения, особенно для атомов тяжелых элементов, в которых относительное расположение соседних уровней может изменяться.

С помощью энергетической диаграммы можно изобразить любое состояние любого многоэлектронного атома. Для этого необходимо рассмотреть основные состояния атомов, т. е. состояния с наименьшей возможной общей энергией, которая представляет собой суммарную энергию всех электронов. Очевидно, что для этого необходимо начинать заполнение атомных орбиталей с наинизшего энергетического уровня.

Основные состояния атомов H и He можно изобразить так:



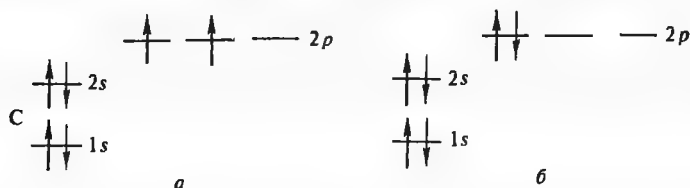
Следующий за гелием атом лития уже не может иметь все три электрона в 1s-состоянии, так как, согласно принципу Паули, в любом s-состоянии (1s, 2s, 3s и т. д.) может находиться не более двух электронов. Поэтому третий электрон лития располагается на следующей по энергии орбитали — 2s. В атоме бериллия заканчивается заполнение 2s-орбитали и с атома бора начинается заполнение 2p-орбиталей:



Уже из этих примеров видно, что принцип Паули ограничивает наименьшее возможное значение энергии электрона, запрещая всем электронам занять наинизший энергетический уровень. Поэтому энергия отрыва от атома внешних электронов сравнительно невелика. Это свойство внешних электронов в сочетании с присущей им определенной симметрией имеет решающее значение при образовании молекул.

Состояние электронов в атоме иногда записывают сокращенно путем перечисления символов орбиталей в порядке возрастания главного квантового числа и указания с помощью правого верхнего индекса числа электронов в данном орбитальном состоянии. Например, $\text{Li } 1s^2 2s$; $\text{B } 1s^2 2s^2 2p$. Такую запись называют *электронной*

конфигурацией элемента. Часто подобные записи сокращают, включая электронную конфигурацию предшествующего рассматриваемому элементу инертного газа, которая записывается в виде его символа, заключенного в квадратные скобки: Li [He]2s; B [He]2s²2p. Следует отметить, что две формы представления электронных состояний атомов — энергетические диаграммы и электронные конфигурации — не эквивалентны. Энергетическая диаграмма дает более детальную информацию, чем электронная конфигурация. Так, уже при переходе к следующему элементу — углероду, атом которого имеет 6 электронов, электронной конфигурации основного состояния 1s²2s²2p² могут соответствовать различные электронные состояния, изображаемые энергетическими диаграммами:

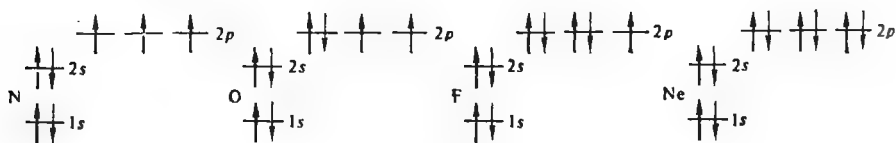


Оба состояния не противоречат принципу Паули. В этом и других подобных случаях для выбора основного состояния следует применить *первое правило Хунда*. Согласно этому правилу электроны при данных значениях главного и азимутального квантовых чисел стремятся расположиться так, чтобы суммарный спин был максимальным. Это означает, что в пределах заданных главного и азимутального квантовых чисел электроны стремятся заполнять разные орбитали.

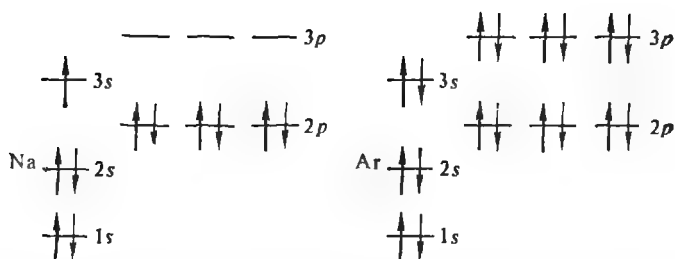
Аналогичные рассуждения справедливы и для атома азота.

В случае кислорода добавляется четвертый 2p-электрон, который заполняет одну из уже частично заполненных 2p-орбиталей.

В атомах фтора и неона продолжается заполнение электронами 2p-орбиталей:



Совокупность орбиталей с одним и тем же значением главного квантового числа называют *электронным слоем*. Электронные слои с $n=1, 2, 3, \dots$ называют К-слой, L-слой, M-слой и т. д. Как видно из рис. 12, после 2s- и 2p-орбиталей начинается заполнение 3s- и 3p-орбиталей. Следовательно, начиная с натрия ($Z=11$) и до аргона ($Z=18$) добавляется восемь электронов совершенно аналогично заполнению второго электронного слоя:

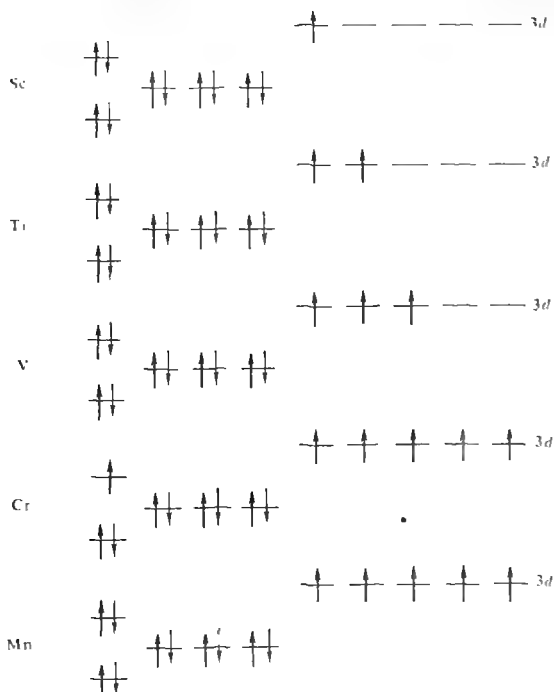


После заполнения всех $3p$ -орбиталей порядок заполнения следующих орбиталей усложняется. Казалось бы, резонно ожидать, что вслед за этим будет заполняться $3d$ -орбиталь. Однако на самом деле сначала заполняется $4s$ -орбиталь, так как ее уровень энергии оказывается ниже, чем уровень энергии $3d$ -орбитали.

Таким образом, для следующих за аргоном элементов калия и кальция электронные конфигурации можно записать так:



После заполнения $4s$ -орбитали, начиная со скандия ($Z=21$), происходит заполнение $3d$ -орбиталей. Ниже приведены энергетические диаграммы для первых пяти элементов с частично заполненными $3d$ -орбиталями (приведены лишь третий и четвертый электронные слои):



На примере атома хрома видно, что в отдельных случаях правило Хунда приводит к некоторому нарушению описанного простого порядка заполнения орбиталей: основным состоянием оказывается состояние с полузаполненной $4s$ -орбиталью, что дает на единицу более высокое значение суммарного спина, чем если бы эта орбитул была заполненной.

Пользуясь схемой, приведенной на рис. 12, а также изложенными принципами, не представляет труда написать электронную конфигурацию любого атома.

Иногда требуется охарактеризовать суммарное состояние электронной оболочки. Суммарные орбитальные состояния могут быть описаны суммарным орбитальным моментом импульса L , который можно получить суммированием проекций моментов импульса отдельных электронов, т. е. практически суммированием соответствующих магнитных квантовых чисел. Если все электронные орбитали с заданными значениями квантовых чисел n и l заполнены, то суммарный момент импульса равен нулю. Поэтому суммарный орбитальный момент импульса определяется только теми орбиталями, которые не целиком заполнены (p -, d - или f -). Например, в основном состоянии в атоме кислорода в соответствии с первым правилом Хунда частично или полностью заполнены все три $2p$ -орбитали. Однако пара электронов может находиться на орбитали с $m=0$, и тогда два остальных электрона характеризуются значениями $m=1$ и $m=-1$. В итоге суммарный момент импульса характеризуется квантовым числом

$$L = +1 + 2 \cdot 0 + (-1) = 0.$$

Если же пара электронов находится в состоянии с $m=+1$ (или -1), то

$$L = 2(+1) + 0 + (-1) = 1 \text{ (или } -1).$$

Соответственно первое состояние будет S -состоянием, а второе — P -состоянием.

Чтобы определить основное суммарное состояние, следует применить второе правило Хунда. Согласно этому правилу в пределах состояний с заданными значениями квантовых чисел n и l электроны стремятся расположиться так, чтобы при заданном суммарном спине был максимален суммарный орбитальный момент. В силу сказанного основным состоянием из двух рассмотренных состояний атома O будет P -состояние.

Суммарное электронное состояние характеризуют также суммарным спиновым числом S , причем последнее изображается в виде числа $2S+1$, записанного в виде индекса сверху слева от символа орбитального состояния. Это число указывает, сколько имеется независимых спиновых состояний, и называется мультиплетностью. Так, для атома O в P -состоянии мультиплетность равна трем, поскольку в этом состоянии имеется два неспаренных электрона и суммарное спиновое число равно 1. Следовательно, основное состояние атома O есть состояние 3P . Для атома V максимальный суммарный орбитальный момент обеспечивается в случае, если три его неспаренных электрона займут состояния с $m=2$, 1 и 0. В этом случае $L=3$, т. е. имеет место F -состояние. Мультиплетность равна 4, поэтому это состояние обозначается 4F . В основном состоянии в атоме Mn имеется по одному электрону в каждом $3d$ -состоянии, суммарный орбитальный момент импульса равен нулю, а мультиплетность — 6, т. е. символ этого состояния 6S .

Иногда в виде индекса снизу справа указывают еще квантовое число J , характеризующее сумму орбитального и спинного моментов импульса, которое при заданной комбинации значений L и S может принимать значения от $|L-S|$ до $|L+S|$. Например, для атома O с $S=1$ и $L=1$ возможны значения J 0, 1, 2 и соответственно возможны состояния 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 .

Суммарное состояние электронной оболочки называют термом.

§ 3.3. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов

Изучение строения электронных оболочек атомов позволяет понять закономерности периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Орбитали можно расположить в порядке возрастания энергии так, чтобы начало каждой группы соответствовало началу заполнения нового электронного слоя:

- | | |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1) $1s$; | 5) $5s$; $4d$; $5p$; |
| 2) $2s$; $2p$; | 6) $6s$; $4f$; $5d$; $6p$; |
| 3) $3s$; $3p$; | 7) $7s$; $5f$; $6d$; $7p$. |
| 4) $4s$; $3d$; $4p$; | |

В каждой из этих групп максимально возможное число электронов возрастает в такой последовательности:

2, 8, 8, 18, 18, 32, 32,...

В такой же последовательности изменяются числа элементов в периодах периодической системы, что позволяет установить закономерности заполнения орбиталей атомов периодической системы элементов (табл. 6).

Таблица 6. Типы орбиталей, заполняемых электронами в каждом периоде периодической системы

Период	Орбитали, заполняемые в периоде	Число элементов в периоде
1	$1s$	$2 \cdot 1 = 2$
2	$2s$, $2p$	$2(1+3) = 8$
3	$3s$, $3p$	$2(1+3) = 8$
4	$4s$, $3d$, $4p$	$2(1+3+5) = 18$
5	$5s$, $4d$, $5p$	$2(1+3+5) = 18$
6	$6s$, $4f$, $5d$, $6p$	$2(1+3+5+7) = 32$
7	$7s$, $5f$, $6d$, ...	Незаконченный период

Последний период системы не завершен, но можно с достаточной определенностью предсказать электронные конфигурации еще не известных элементов. Так электронная конфигурация элемента седьмого периода с атомным номером 117 должна быть: $[Rn] 5f^{14}6d^{10}7s^27p^5$.

Рассматривая связь между электронной конфигурацией элемента и его положением в периодической системе, можно сделать некоторые обобщения:

1. Начало каждого периода совпадает с началом образования нового электронного слоя.

2. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются характером заполняемых орбиталей. В атомах элементов главных подгрупп идет заполнение s - и p -орбиталей с главным квантовым числом, равным номеру периода (s - и p -элементы). В атомах элементов побочных подгрупп идет заполнение $(n-1)d$ - или $(n-2)f$ -орбиталей, где n — главное квантовое число, которое определяет число электронных слоев в атоме любого элемента. Основное отличие элементов побочных подгрупп (d - и f -элементов) от элементов главных подгрупп состоит в том, что в атомах этих элементов заполняется не внешний электронный слой, а предшествующие ему, причем заполнение d -орбиталей опаздывает на один период, а f -орбиталь заполняется с опозданием на два периода.

Связь между положением элемента в периодической системе элементов и типом заполняемых орбиталей в его атомах отражена в табл. 7.

Электронное строение атомов изучают главным образом для того, чтобы понять природу того или иного химического соединения

Таблица 7. Связь между положением элемента в периодической системе и типом заполняемых электронами орбиталей в его атоме*

Период	Главные подгруппы		Побочные подгруппы	
	s -элементы	p -элементы	d -элементы	f -элементы
1	${}_1\text{H}—{}_2\text{He}$			
2	${}_3\text{Li}—{}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}—{}_{10}\text{Ne}$		
3	${}_{11}\text{Na}—{}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}—{}_{18}\text{Ar}$		
4	${}_{19}\text{K}—{}_{20}\text{Ca}$	${}_{31}\text{Ga}—{}_{36}\text{Kr}$	${}_{21}\text{Sc}—{}_{30}\text{Zn}$	
5	${}_{37}\text{Rb}—{}_{38}\text{Sr}$	${}_{49}\text{In}—{}_{54}\text{Xe}$	${}_{39}\text{Y}—{}_{48}\text{Cd}$	
6	${}_{55}\text{Cs}—{}_{56}\text{Ba}$	${}_{81}\text{Tl}—{}_{86}\text{Rn}$	${}_{57}\text{La}$ ${}_{72}\text{Hf}—{}_{80}\text{Hg}$	${}_{58}\text{Ce}—{}_{71}\text{Lu}$
7	${}_{87}\text{Fr}—{}_{88}\text{Ra}$		${}_{89}\text{Ac}$ ${}_{104}\text{Ku}$	${}_{90}\text{Th}—{}_{103}\text{Lr}$

* Нижними индексами обозначены атомные номера элементов.

или химического процесса и даже предсказывать их. Когда атомы вступают во взаимодействие друг с другом, то наибольшее участие в этом взаимодействии принимают электроны и орбитали внешнего электронного слоя; их обычно называют валентными. Рассмотрение свойств элементов и их соединений показывает, что многие свойства определяются именно валентными электронами.

Возьмем один из вертикальных столбцов периодической системы — главную подгруппу первой группы. Атом каждого элемента в этой подгруппе имеет один электрон в *s*-состоянии:

<i>Элемент</i>	<i>Электронная конфигурация</i>
Li	[He] 2s
Na	[Ne] 3s
K	[Ar] 4s
Rb	[Kr] 5s
Cs	[Xe] 6s
Fr	[Rn] 7s

Подобие электронной конфигурации обуславливает сходство химических и физических свойств этих элементов (щелочных металлов). Все они сравнительно легко теряют единственный валентный электрон, имеют низкие температуры плавления и кипения, низкую плотность, образуют однотипные соединения, к примеру Me_2O , MeOH и др.

Сходство в свойствах элементов и их соединений, обусловленное подобием электронных конфигураций атомов, наблюдается и в других группах периодической системы элементов.

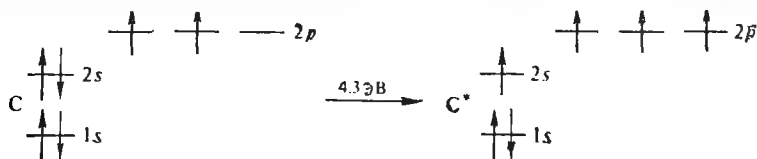
§ 3.4. Возбужденные и ионизованные атомы

До сих пор речь шла лишь об основных состояниях атомов. Наряду с основным состоянием каждый атом обладает большим набором различных возбужденных состояний. Для перехода в возбужденное состояние атому необходимо сообщить некоторую энергию, равную разности энергий основного и возбужденного состояний.

Эта энергия может быть получена самыми разнообразными путями: нагреванием системы, в которой находятся рассматриваемые атомы; за счет перераспределения энергии между частицами (термическое возбуждение); в результате поглощения атомами соответствующих квантов электромагнитного излучения (фотовозбуждение) или действия жестких излучений — рентгеновского или гамма-излучения, а также воздействия быстрых частиц — β - или α -частиц (возникающих при радиоактивном распаде), электронов, протонов, позитронов, разогнанных до больших скоростей в специальных ускорителях. Возбужденные состояния атомов играют особенно

большую роль в химических процессах, протекающих под действием света (фотохимических процессах) и под действием проникающей радиации (радиационно-химических процессах).

В отдельных случаях переход атомов в возбужденное состояние сопровождается химическое превращение атомов. Это происходит в случае, если возбуждение позволяет без изменения главного квантового числа электрона увеличить число неспаренных электронов атома, чем, как известно, определяется число химических связей, образуемых данным атомом. Например, переход атома С из основного состояния в возбужденное за счет перехода одного электрона с $2s$ -орбитали на $2p$ -орбиталь увеличивает число неспаренных электронов с двух до четырех:



Это позволяет атому С образовать четыре связи, что оказывается энергетически выгодным. Аналогично у атома магния. Требуется всего 2,7 эВ, чтобы перевести его из основного состояния $[\text{Ne}]3s^2$ в возбужденное с двумя неспаренными электронами $[\text{Ne}]3s3p$. Именно это состояние типично для химических соединений, образуемых магнием.

В качестве еще одного примера приведем низшее возбужденное состояние атома гелия:



Поскольку в этом случае электрон изменяет свое главное квантовое число, энергия возбуждения оказывается существенно выше.

При нагревании до очень высоких температур или при действии частиц высоких энергий атомы могут терять часть своих электронов и превращаться в положительно заряженные частицы. Некоторые атомы могут присоединять электрон и становятся отрицательно заряженными частицами. Частицы (атомы, молекулы), несущие электрический заряд, называются *ионами*. Ионы в газовой фазе играют большую роль наряду с возбужденными состояниями в радиационно-химических процессах. На образовании ионов, как уже говорилось, основан один из важных методов анализа изотопного состава атомов и молекул — масс-спектральный анализ.

Энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома, называется *первым потенциалом ионизации*. Если атом имеет несколько электронов, то он характеризуется соответственно также

вторым потенциалом ионизации, т. е. энергией, необходимой для отрыва второго электрона от однозарядного иона, третьим — энергией, необходимой для отрыва электрона от двухзарядного иона, и т. д. Каждый последующий потенциал всегда больше предыдущего, так как по мере увеличения положительного заряда атомного остова он все более прочно удерживает остающиеся электроны в результате усиления кулоновского притяжения. Например, для алюминия первые три потенциала ионизации равны соответственно 6,0; 18,8 и 28,4 эВ.

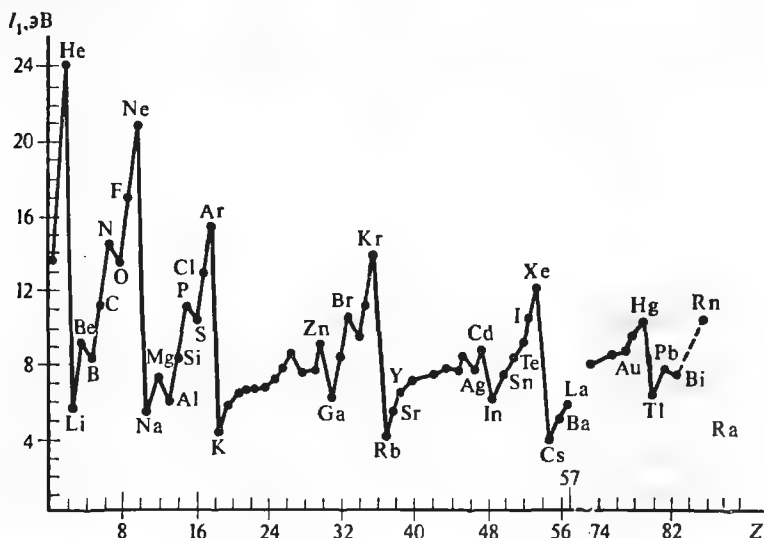
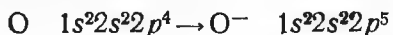


Рис. 13. Зависимость первого потенциала ионизации от атомного номера элемента

Зависимость значений первых потенциалов ионизации от положения элемента в периодической системе приведена на рис. 13. Видно, что наблюдается отчетливая периодичность в их изменении, причем максимумы соответствуют инертным газам, атомы которых имеют заполненные электронные оболочки, а минимумы — атомам щелочных металлов, имеющим единственный электрон вне конфигурации инертного газа.

В отдельных случаях атомы могут присоединять электрон и превращаться в отрицательно заряженные ионы, например:



При этом отрицательный ион становится электронным аналогом атома элемента со следующим атомным номером: O^- является ана-

логом F, а F⁻ — аналогом Ne. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется *средством к электро-ну* соответствующего атома.

Как и потенциал ионизации, средство атома к электрону определяется его электронной конфигурацией. Галогены имеют самое высокое средство к электрону, так как при присоединении одного электрона к их атому он приобретает законченную электронную конфигурацию инертного газа. Следует отметить, что прямое определение средства к электрону из-за больших экспериментальных трудностей сделано лишь для небольшого числа элементов, например галогенов. Большинство значений получено путем соответствующих расчетов. Значения средства к электрону (эВ) для некоторых атомов приведены ниже:

H	0,75	I	3,06
F	3,45	O	1,47
Cl	3,61	S	2,07
Br	3,36		

§ 3.5. Гибридные атомные орбитали

При образовании атомами химических связей в ряде случаев существенную роль играют так называемые *гибридные атомные орбитали*. Гибридными называют атомные орбитали, представляющие собой линейные комбинации атомных орбиталей, соответствующих нескольким (двум или трем) различным значениям азимутального квантового числа.

Строго говоря, для многоэлектронных атомов построение таких линейных комбинаций неправомерно, поскольку энергия электронов является функцией не только главного, но и азимутального квантового числа. Однако если энергии гибридизуемых состояний отличаются не сильно, то представление о таких орбиталях является вполне допустимым удобным приближением. Практически можно строить гибридные атомные орбитали из *s*- и *p*-орбиталей, относящихся к одному электронному слою, и из *d*-орбиталей, относящихся к тому же или предыдущему электронному слою.

Рассмотрим, например, орбитали, полученные из одной *s*- и одной *p_x*-орбитали. Простейшие комбинации этих орбиталей имеют вид

$$\psi_p^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_x}); \quad \psi_{sp}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_x}),$$

причем множитель $1/\sqrt{2}$ вводится для выполнения условия нормировки (1.14). На рис. 14 приведены полярные диаграммы исходных и получающихся гибридных орбиталей.

У исходных орбиталей электронные облака симметричны относительно плоскости Oyz (именно электронные облака, а не сами волновые функции; ψ_{2p_x} имеют разный знак по разные стороны этой плоскости). У гибридных орбиталей и тем самым у соответствующих им электронных облаков эта симметрия исчезает. У одного из них электронная плотность сосредоточена преимущественно в положительном направлении оси Ox , у другого — в отрицательном. В то же время цилиндрическая симметрия относительно оси Ox (оси орбитали) сохраняется. Преимущественная концентрация электронной плотности в одном из направлений вдоль оси орбитали характерна и для других, описываемых ниже типов гибридных орбиталей.

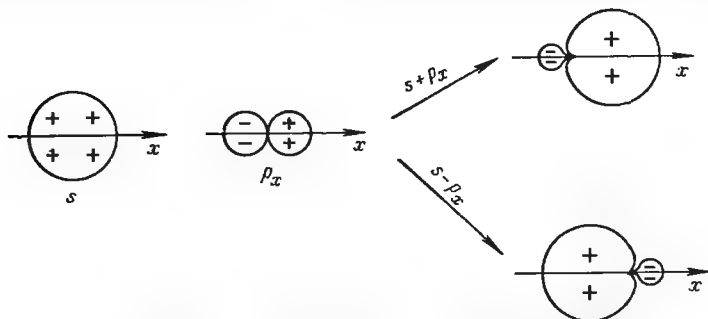


Рис. 14. Образование sp -гибридных орбиталей (полярные диаграммы)

Из четырех орбиталей s , p_x , p_y и p_z можно построить четыре гибридные орбитали:

$$\psi_{sp^3}^{(1)} = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}),$$

$$\psi_{sp^3}^{(2)} = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}),$$

$$\psi_{sp^3}^{(3)} = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}),$$

$$\psi_{sp^3}^{(4)} = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}).$$

В этом случае можно показать, что четыре орбитали ориентируются по направлениям к четырем вершинам тетраэдра.

Действительно, рассмотрим орбиталь $\psi_{sp^3}^{(1)}$. Она должна быть ориентирована в сторону положительных значений x , y и z , поскольку именно в этом направлении все три функции ψ_p положительны и суммируются с ψ_s . Поскольку вклад всех трех функций одинаков, гибридная орбиталь должна быть одинаково ориентирована относительно всех трех координатных осей. Следовательно, она будет направлена вдоль диагонали куба с центром в начале координат и

гранями, перпендикулярными координатным осям (рис. 15). Три остальные гибридные орбитали направлены каждая в положительном направлении одной из осей координат и в отрицательном направлении двух других осей координат, т. е. к еще трем вершинам того же куба. Эти четыре вершины в совокупности образуют тетраэдр.

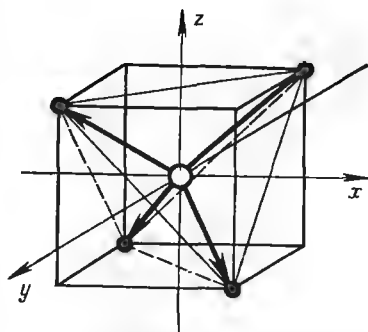


Рис. 15. Направление sp^3 -гибридных орбиталей

Аналогично из функций ψ_s , ψ_{p_y} , ψ_{p_x} можно построить набор из трех гибридных орбиталей, электронные облака которых ориентированы в плоскости Oxy под углом 120° .

Описанные группы гибридных орбиталей называют соответственно sp -, sp^3 - и sp^2 -гибридными орбиталями. Эти орбитали могут характеризовать состояние электрона на втором и более высоких электронных слоях. Начиная с третьего электронного слоя становятся возможными гибридные орбитали с участием d -состояний. Важнейшие типы гибридных орбиталей суммированы в табл. 8.

Таблица 8. Важнейшие типы гибридных орбиталей и их взаимная ориентация

Тип гибридизации	Орбитали, участвующие в гибридизации	Число гибридных орбиталей	Углы между соседними связями, ориентация орбиталей
sp	s, p_x (аналогично $s, p_y; s, p_z$)	2	180° , в положительном и отрицательном направлениях оси Ox
sp^2	s, p_x, p_y (аналогично $s, p_x, p_z; s, p_y, p_z$)	3	120° , в плоскости Oxy
sp^3	s, p_x, p_y, p_z	4	109° , к вершинам куба, образующим вершины тетраэдра
dsp^2	$s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$	4	90° , к вершинам квадрата в плоскости Oxy
dsp^3	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	5	$90^\circ, 120^\circ$, к вершинам тригональной бипирамиды
d^2sp^3	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	6	90° , к вершинам октаэдра

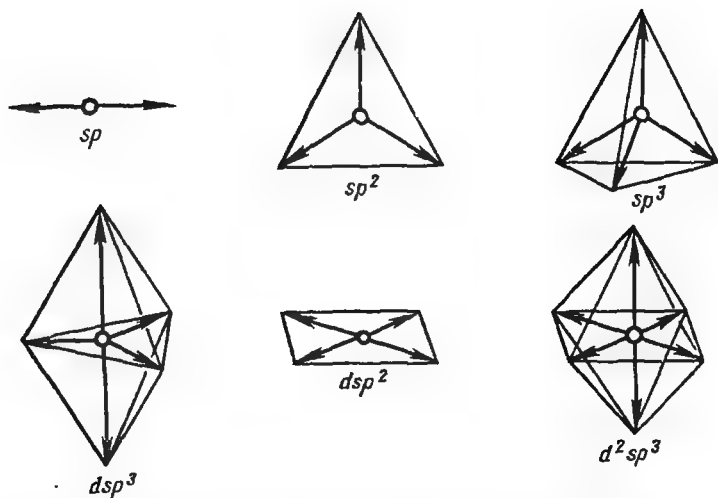


Рис. 16. Взаимная ориентация основных типов гибридных орбиталей

Направления, в которых сосредоточена максимальная электронная плотность для каждого из этих типов орбиталей (взаимная ориентация гибридных орбиталей в атоме), приведены на рис. 16.

ГЛАВА 4

МНОГОАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Атомы большинства элементов могут взаимодействовать между собой или с атомами некоторых других элементов с образованием химических связей. В результате возникают более сложные системы — многоатомные частицы. Важнейшие типы многоатомных частиц — молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы, а также различные комплексы.

Молекула представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из взаимодействующих электронов и нескольких ядер и способную к самостоятельному существованию. Устойчивость молекулы означает прежде всего то, что для ее разделения на атомы требуется затрата энергии.

Молекулы — это мельчайшие частицы вещества, на которые его можно разделить без потери химической индивидуальности, т. е. способности к определенным химическим превращениям. Например, водяной пар, воду или лед можно разделить на отдельные

молекулы воды, каждая из которых представляет собой объединенные в единую прочную систему атом О и два атома Н. Атом О образует две химические связи — по одной с каждым из атомов Н.

Молекулы воды, как, впрочем, и молекулы любого другого вещества, также взаимодействуют между собой. Однако энергия, которую надо затратить на разделение молекул воды, даже в таком обладающем механической прочностью образовании, как лед, существенно ниже, чем энергия, необходимая для разрыва одной из химических связей в молекуле воды.

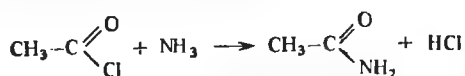
В отличие от молекул молекулярные ионы — многоатомные частицы, несущие электрический заряд, сами по себе не могут образовать какое-либо вещество, так как между ними действуют силы электростатического отталкивания. Поэтому, например, существует ион аммония NH_4^+ , в котором четыре атома Н образуют химические связи с ионом N^+ , но не существует и не может существовать вещества аммония. Электростатическое отталкивание может быть скомпенсировано лишь одновременным присутствием эквивалентного числа отрицательно заряженных ионов, скажем, ионов Cl^- . Вместе с ионами Cl^- ионы NH_4^+ образуют вещество — хлорид аммония.

Для атомов элементов малых периодов периодической системы Д. И. Менделеева, равно как и для ряда элементов больших периодов, характерно образование определенного числа химических связей. Это число называется валентностью. Если в состав многоатомной частицы входит атом, образующий меньшее число химических связей, чем это соответствует его валентности, то говорят, что частица обладает свободной валентностью. Такие частицы называют *свободными радикалами*. При встрече двух свободных радикалов за счет их свободных валентностей между ними возникает новая химическая связь, и пара свободных радикалов превращается в молекулу. В силу этой тенденции к попарному объединению свободные радикалы, как правило, не могут образовать соответствующее вещество. Например, существует и хорошо изучен свободный радикал $\text{OH}\cdot$ (свободный гидроксил, точкой обозначено наличие свободной валентности), но не существует вещества гидроксила.

Термин «свободный радикал» происходит от применяемого в органической химии понятия радикала, как некоторой части молекулы, являющейся носителем определенных свойств. Например, радикал $\text{OH}\cdot$ придает молекуле свойства спирта или в сочетании с группой $\text{C}=\text{O}$ свойства карбоновой кислоты (радикал $\text{COOH}\cdot$ — карбоксил). Если же радикал тем или иным путем отделен от остальной части молекулы, то он становится свободным радикалом.

Вступая в химическую реакцию, молекулы теряют многие свои основные черты. Например, аммиак NH_3 — это основание, легко

взаимодействующее с кислотами с образованием солей аммония. Если обработать аммиаком хлорангидрид уксусной кислоты, то образуется амид уксусной кислоты



где NH_2 -группа ацетамида, отличающаяся от аммиака всего на один атом Н, мало чем напоминает по своим свойствам исходный аммиак, в частности, практически не реагирует с кислотами и не образует солей. Снова получить NH_3 из амида уксусной кислоты можно лишь с помощью достаточно жестких химических воздействий, например прокипятить с водным раствором сильной кислоты и затем обработать щелочью.

В некоторых случаях молекулы или молекулярные ионы могут объединяться в более сложные образования, сохраняя основные черты своего строения и способность выделяться в неизменном виде при определенных изменениях условий. Например, аммиак реагирует с ионами серебра, давая частицы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Эти частицы в определенных условиях легко распадаются (диссоциируют) на исходный ион Ag^+ и молекулы аммиака. Такие образования в химии называются *комплексами*.

Типы комплексов очень разнообразны. Они играют исключительно важную роль в биологических системах. Например, важнейшая черта биологических катализаторов — ферментов — способность образовывать комплексы с субстратами — молекулами, которые превращаются в продукты реакции при действии ферментов. Пока не прошла соответствующая реакция, субстрат можно легко отделить от фермента.

В основе явления наследственности лежит образование двумя молекулами ДНК комплекса (двойной спирали), если имеется определенное соответствие между порядком расположения мономерных звеньев в обеих полимерных молекулах. Синтез белков происходит на специальных органеллах — рибосомах, в которых в единый комплекс объединено несколько молекул РНК и много разных молекул белков (например, у бактерий 3 молекулы РНК и 53 молекулы белка).

§ 4.1. Молекулярные орбитали

Многие важнейшие черты и понятия современной теории химической связи выявляются уже при изучении простейшей двухатомной системы — молекулярного иона H_2^+ , состоящего из двух протонов и одного электрона. Рассмотрим взаимодействия, которые могут быть в этой системе.

Проведем через середину отрезка, соединяющего протоны, перпендикулярно этому отрезку плоскость P (рис. 17). Будем рассмат-

ривать в этой системе электрон и ближайший к нему протон как атом водорода. Согласно этому условию атом Н находится по одну сторону от плоскости P , а приближающийся к нему протон — по другую сторону той же плоскости. В случае, изображенном на рис. 17, атом Н находится справа от этой плоскости, а протон — слева от нее. При таком подходе перемещение электрона на другую сторону от плоскости P означало бы, что ядра поменялись ролями, т. е. левое ядро стало частью атома Н, а правое — приближающимся к этому атому протоном. Дальнейшее рассуждение относится к конкретному случаю, когда электрон находится по одну сторону от плоскости P .

Вопрос об образовании иона H_2^+ сводится к анализу изменения энергии системы при сближении протона с атомом водорода. Прежде всего надо рассмотреть, как изменяется при этом потенциальная энергия. Изменение потенциальной энергии связано с возникновением электростатического притяжения приближающегося протона к электрону атома Н и электростатического отталкивания между протонами. Это изменение потенциальной энергии равно

$$\Delta U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R},$$

где R — расстояние между ядрами; r — расстояние между сближающимися протоном и электроном. Если эта величина меньше нуля, то потенциальная энергия убывает и тем самым протон связывается с атомом Н. Если энергия больше нуля, то связь не образуется. При заданном расстоянии между ядрами R знак величины ΔU определяется расстоянием r , т. е. зависит от положения электрона. Это означает, что существует некоторая область, называемая областью связывания, нахождение электрона в которой приводит к связыванию протона с атомом Н. Если электрон находится в остальной части пространства, то потенциальная энергия увеличивается. Эта область называется областью разрыхления. По каждую сторону от плоскости P область связывания ограничена сферой радиуса R , проведенной из точки, в которой находится приближающийся протон. Иными словами, область связывания есть область пересечения двух сфер радиуса R , проведенных из точек нахождения протонов.

Как и в отдельном атоме, в многоатомной системе состояние электрона описывается волновой функцией, которая, в частности, определяет вероятность пребывания электрона в различных облас-



Рис. 17. Области связывания и разрыхления для частицы H_2^+

тях пространства. Поскольку электрон в многоатомной системе находится в поле нескольких ядер, то соответствующие волновые функции называют *молекулярными орбиталями* (МО). Каждому фиксированному взаимному расположению ядер соответствует определенный набор волновых функций, задающих состояние электрона. Если при этом основная часть электронной плотности окажется сосредоточенной в области связывания, то такая орбиталь называется *связывающей* молекулярной орбиталью. Если же основная часть электронной плотности сосредоточена в области разрыхления, то орбиталь называют *разрыхляющей*.

В случае молекулярного иона водорода возможно точное решение уравнения Шредингера: известны набор волновых функций для электрона и разрешенные значения энергии этой системы. Однако здесь будет рассмотрено приближенное, но зато более наглядное решение этого вопроса.

В изолированном состоянии каждый из протонов образует свою систему атомных орбиталей, на одной из которых может оказаться электрон. Обозначим соответствующие им волновые функции основного состояния $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$. Эти функции, согласно (3.8), имеют вид

$$\psi_{1s}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_1/a_0);$$

$$\psi_{1s}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_2/a_0),$$

где r_1 и r_2 — расстояния электрона от первого и второго ядра. Функция e^{-r/a_0} резко убывает с ростом r , а при значениях r , в несколько раз превышающих a_0 , близка к нулю. Если ядра достаточно удалены друг от друга ($R \gg a_0$), то в любой точке пространства, по крайней мере, одно из расстояний r_1 или r_2 много больше a_0 и, по крайней мере, одна из функций $\psi_{1s}^{(1)}$ или $\psi_{1s}^{(2)}$ близка к нулю. В этом случае говорят, что орбитали $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ не перекрываются.

Количественной характеристикой степени перекрывания волновых функций может служить так называемый интеграл перекрывания

$$S = \left| \int \psi_1 \psi_2 dV \right|. \quad (4.1)$$

По мере сближения ядер возникает область, в которой $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ одновременно имеют отличные от нуля значения. Тем самым и их произведение отличается от нуля. Область пространства, где произведение $\psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)}$ двух орбиталей существенно отличается от нуля, называется областью перекрывания орбиталей (рис. 18).

При сближении ядер на расстояние, при котором возникает заметное перекрывание атомных орбиталей, последние уже не могут

характеризовать состояние электрона, так как электрон в этом случае не может рассматриваться как принадлежащий одному из атомов — он принадлежит системе из двух атомов. Можно сказать, что по мере сближения ядер атомные орбитали постепенно видоизменяются и преобразуются в молекулярные орбитали.

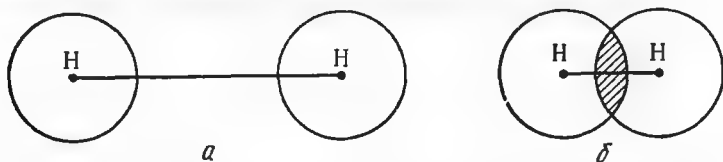


Рис. 18. Взаимодействие атомных орбиталей атомов водорода:
а — неперекрывающиеся орбитали; б — перекрывающиеся орбитали

Приближенно молекулярные орбитали для H_2^+ можно записать в виде суммы или разности атомных орбиталей с соответствующими множителями:

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_{1s}^{(1)} + \psi_{1s}^{(2)}), \quad (4.2)$$

$$\psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_{1s}^{(1)} - \psi_{1s}^{(2)}), \quad (4.3)$$

где S — интеграл перекрывания (обозначение орбиталей поясняется далее). Множители непосредственно следуют из условий нормировки (1.9):

$$\int |\psi_{1s}^{(1)} \pm \psi_{1s}^{(2)}|^2 dV = \int |\psi_{1s}^{(1)}|^2 dV + \int |\psi_{1s}^{(2)}|^2 dV \pm 2 \int \psi_{1s}^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} dV = 2(1 \pm S).$$

Следовательно, функции ψ_{σ} и ψ_{σ^*} должны быть с соответствующими множителями $1/\sqrt{2(1+S)}$ и $1/\sqrt{2(1-S)}$.

Электронная плотность в случае 1σ -орбитали записывается в виде

$$|\psi_{\sigma}|^2 = \frac{1}{2(1+S)} \{(\psi_{1s}^{(1)})^2 + (\psi_{1s}^{(2)})^2 + 2\psi_{1s}^{(1)}\psi_{1s}^{(2)}\}.$$

По мере сближения ядер растет величина интеграла перекрывания и тем самым уменьшается вклад в общую электронную плотность первых двух слагаемых, соответствующих исходным атомным орбиталиям. В то же время последний член увеличивается. Это слагаемое имеет наибольшее значение в пространстве между ядрами, где $\psi_{1s}^{(1)}$ и $\psi_{1s}^{(2)}$ могут быть одновременно достаточно велики. Таким образом, происходит как бы концентрирование электронной плотности в пространстве между ядрами. В соответствии со сказанным выше, если значительная часть электронного облака оказывается расположенной в области связывания и возникает система с

энергией ниже энергии разъединенных протона и атома Н, образуется химическая связь. Поэтому молекулярная орбиталь является связывающей.

Вторая орбиталь σ^* характеризуется распределением электронной плотности

$$|\psi_{\sigma^*}|^2 = \frac{1}{2(1-S)} \{(\psi_{1s}^{(1)})^2 + (\psi_{1s}^{(2)})^2 - 2\psi_{1s}^{(1)}\psi_{1s}^{(2)}\},$$

т. е. в области максимального перекрытия атомных орбиталей происходит уменьшение электронной плотности по сравнению с суммой электронных плотностей исходных атомных орбиталей. По мере усиления перекрытия за счет увеличения множителя $1/2(1-S)$ растет электронная плотность вне области перекрытия,

т. е. в области разрыхления. Поэтому в случае орбитали ψ_{σ^*} по мере сближения ядер энергия возрастает и объединенная частица не образуется. Следовательно, эта орбиталь — разрыхляющая.

По мере сближения Н и Н⁺ энергия изменяется, т. е. является функцией расстояния между ядрами R , $E(R)$. Если электрон находится на связывающей орбитали, то наблюдается уменьшение энергии вплоть до некоторого минимального значения. Наличие этого минимума можно объяснить так. По мере уменьшения R усиливается перекрытие исходных атомных орбиталей и происходит

концентрирование электронной плотности в пространстве между ядрами. Однако с уменьшением R одновременно уменьшается и размер области связывания. В конечном итоге наступает такая ситуация, что с дальнейшим уменьшением расстояния в силу малой области связывания вероятность пребывания электрона в этой области начнет падать и энергия системы начнет повышаться.

Другое объяснение возможно с помощью так называемых корреляционных диаграмм. Энергия молекулярного иона Н₂⁺ складывается из энергии электрона $E_e(R)$ и энергии отталкивания протонов $U_p(R)$. Можно убедиться, что энергия электрона при сближении ядер будет убывать до некоторого конечного значения. Действительно, в пределе при $R \rightarrow 0$ образуется система по распределению зарядов, эквивалентная иону Нe⁺. Энергия электрона в 1s-состоянии этой системы равна —54,4 эВ, т. е. на 40,8 эВ

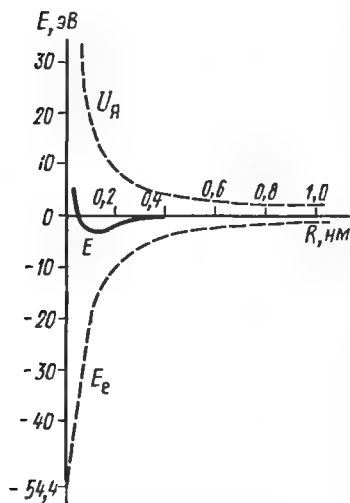


Рис. 19. Полная энергия E и ее составляющие (полная энергия электрона E_e и энергия отталкивания ядер U_p) как функции межъядерного расстояния для молекулярного иона Н₂⁺

ниже, чем для исходного атома Н. Между тем энергия отталкивания стремится к бесконечности при $R \rightarrow 0$.

Таким образом, при некотором промежуточном расстоянии между ядрами рост энергии отталкивания уравнивает рост энергии связывания. Так, для иона H_2^+ , например, можно показать (рис. 19), что в области минимума полной энергии E ее абсолютное значение мало по сравнению с абсолютными величинами ее составляющих (рассчитанной методами квантовой химии энергии электрона E_e и энергии кулоновского отталкивания ядер U_A).

Итак, химическая связь образуется в результате того, что электрон оказывается на связывающей молекулярной орбитали. При этом зависимость энергии взаимодействия от расстояния между ядрами (кривая потенциальной энергии молекулы) имеет минимум, которому соответствует наиболее устойчивое состояние молекулы (рис. 20). Координата R_0 этого минимума равна среднему расстоянию между ядрами в молекуле, которое называется *длиной химической связи*. Глубина кривой в точке минимума представляет собой *энергию химической связи*, т. е. энергию, которую необходимо затратить, чтобы разрушить молекулу на исходные части. Энергия связи рассмотренного иона H_2^+ , образованного из частиц Н и H^+ , $D=2,7$ эВ, а длина химической связи $R_0=0,106$ нм.

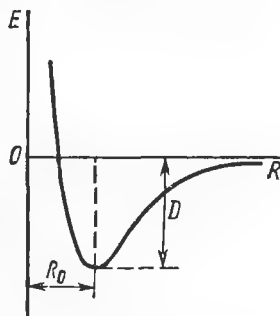


Рис. 20. Кривая потенциальной энергии $E(R)$ молекулы:

R_0 — равновесное расстояние между ядрами; D — энергия химической связи

§ 4.2. Двухатомные частицы. σ - и π -связи

На примере молекулярного иона H_2^+ в § 4.1 показано, как из двух перекрывающихся атомных орбиталей возникают две молекулярные орбитали — связывающая и разрыхляющая. Возможно также образование молекулярных орбиталей из других типов атомных орбиталей.

Прежде всего отметим, что эффективно могут перекрываться только атомные орбитали внешнего электронного слоя. Атомные орбитали внутренних заполненных электронных слоев находятся на значительно меньшем расстоянии от ядра и при сближении атомов на расстояние, соответствующее длине химической связи, практически не перекрываются.

Рассмотренные σ и σ^* -орбитали H_2^+ характеризуются симметричным распределением электронной плотности относительно оси, проходящей через ядра (осевая симметрия). Такой тип молекулярных орбиталей обладает максимальной симметрией, так как радиальная симметрия исключена из-за наличия нескольких ядер

Все молекулярные орбитали, у которых распределение электронной плотности симметрично относительно оси, связывающей ядра, называются σ -орбиталями, а химические связи, которые образуются в результате расположения электронов на σ -орбиталях, называют σ -связями. Разрыхляющую орбиталь обозначают символом со «звездочкой» (этим индексом в химии обычно обозначают возбужденные состояния).

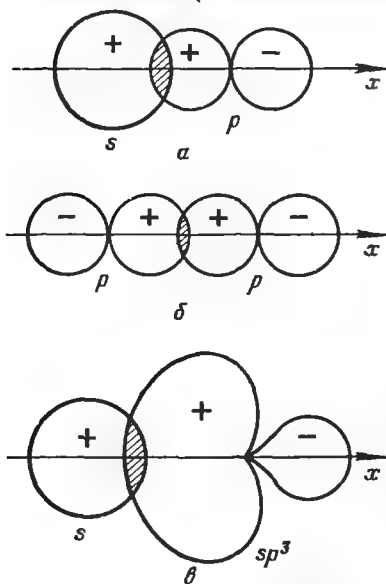


Рис. 21. Схема перекрывания атомных орбиталей с образованием σ -связей при участии p -орбиталей и гибридных орбиталей:

а — перекрывание s - и p -; б — перекрывание p - и p -; в — перекрывание s - и sp^3 -орбиталей

денные состояния).

Из атомных s -орбиталей могут образоваться молекулярные орбитали только σ -типа. Обратное неверно, так как молекулярные σ -орбитали могут образовываться и при участии любых типов атомных орбиталей, в том числе и гибридных, причем последние обеспечивают более эффективное перекрывание по линии связи. На рис. 21 приведена схема перекрывания электронных облаков при образовании σ -связей с участием p -орбиталей и гибридных орбиталей. На рис. 22 изображены электронные облака связывающих и разрыхляющих σ -орбиталей, образованных двумя s - или двумя p -орбиталями.

Образование молекулярных σ -орбиталей из атомных p -орбиталей происходит в случае, когда последние ориентированы вдоль линии, соединяющей ядра (при этом это направление за ось Ox).

Однако помимо p_x -орбиталей у обоих атомов существуют еще p_y - и p_z -орбитали, которые тоже могут перекрываться, хотя и качественно другим образом, если их оси ориентированы параллельно. Схема перекрывания двух p_z -орбиталей соседних атомов изображена на рис. 23. Как видно из рисунка, при этом возникают две области максимального перекрывания, расположенные симметрично относительно линии, соединяющей ядра.

В этом случае также образуются две молекулярные орбитали. Одна из них имеет два участка повышенной электронной плотности в области максимального перекрывания. Каждый из этих участков притягивает к себе ядра, и равнодействующая сил притяжения направлена по линии, соединяющей ядра. Эта орбиталь является связывающей. У другой орбитали, как и в случае σ^* -орбитали,

электронная плотность в области максимального перекрытия понижена, и поэтому такая орбиталь является разрыхляющей.

Молекулярные орбитали описанного типа называют π -орбиталями. В их образовании могут участвовать только атомные орбитали с ненулевым азимутальным квантовым числом. Атомные s -орбитали ($l=0$) не принимают участия в образовании π -орбиталей.

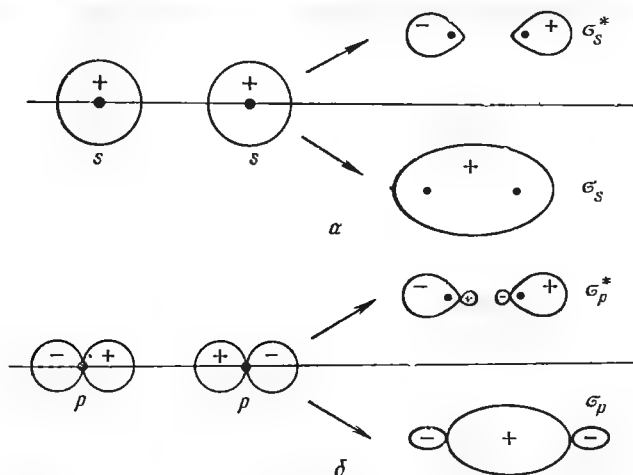


Рис. 22. Форма электронных облаков связывающих и разрыхляющих σ -орбиталей:

a — образованный из двух s -; b — образованный из двух p -орбиталей

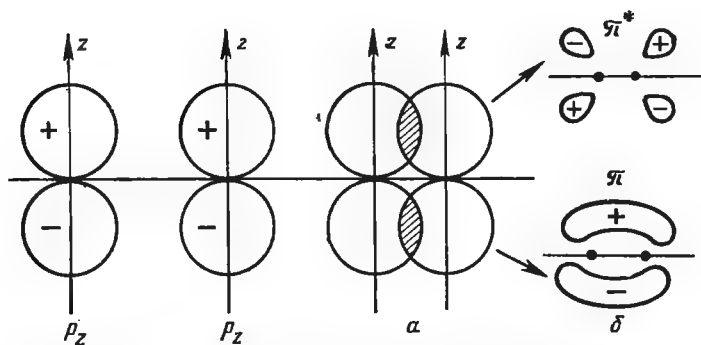


Рис. 23. Схема образования молекулярных π -орбиталей из атомных p -орбиталей:

a — схема перекрытия электронных облаков; b — форма электронных облаков π и π^* -орбиталей

Химическую связь, образованную при заполнении электронами π -орбитали, называют π -связью.

В отличие от σ -орбитали симметрия π -орбитали не является осевой. Электронная плотность на этой орбитали сконцентрирована вне линии, соединяющей ядра, и максимальна в плоскости, проходящей через оси образующих ее p -орбиталей.

σ - и π -Связи представляют собой два наиболее распространенных типа химических связей, общим принципом образования которых служит заполнение электронами молекулярных орбиталей, возникающих при перекрывании атомных орбиталей исходных частиц. При этом из двух атомных орбиталей всегда возникают две молекулярные орбитали, одна из которых связывающая, а другая — разрыхляющая. Соответствующая энергетическая диаграмма изображена на рис. 24.

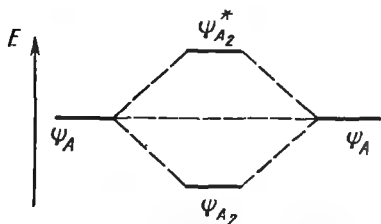


Рис. 24. Энергетическая диаграмма образования связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей ψ_{A_2} и $\psi_{A_2}^*$ из двух эквивалентных атомных орбиталей ψ_A

При размещении электронов на молекулярных орбиталях, так же как и в случае атомных орбиталей, необходимо учитывать принцип Паули. Следовательно, на двух орбиталях может находиться не более четырех электронов, по два на связывающей и разрыхляющей орбиталях. При этом связь будет достаточно прочной, если число электронов на связывающей орбитали превышает число электронов на разрыхляющей орбитали. Наиболее прочная связь образуется, когда

два электрона (с антипараллельными спинами) находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая орбиталь пустая. Отсюда следует сформулированное еще до появления теории молекулярных орбиталей положение, что химическая связь образуется между атомами, имеющими по одному неспаренному электрону. Однако на самом деле могут существовать и одноэлектронные связи, как в H_2^+ , и трехэлектронная связь, если два электрона располагаются на связывающей, а один — на разрыхляющей орбитали. Известен, например, молекулярный ион H_2^- . Однако прочность одно- и трехэлектронных связей существенно ниже, чем двухэлектронных. Энергии связи составляют: в H_2^+ 2,7 эВ, в H_2^- 4,5 эВ и в H_2 0,2 эВ.

Двухэлектронная связь может образоваться двумя способами — при взаимодействии атомов, имеющих по одному неспаренному электрону, или при взаимодействии атомов (ионов), один из которых имеет на исходной атомной орбитали пару электронов, а второй — вакантную орбиталь.

Например, молекула H_2 может образоваться из двух атомов H , имеющих по одному неспаренному электрону на $1s$ -орбиталях. Так водород образуется при электролизе растворов кислот: на катоде

ионы H^+ получают электрон и переходят в атомы H , которые объединяются в молекулы H_2 .

Такая же молекула H_2 образуется из иона H^+ и гидрид-иона H^- , например, при растворении гидрида натрия $NaNH$ в кислоте. Протон имеет вакантную $1s$ -орбиталь, а у гидрид-иона на $1s$ -орбитали находится два спаренных электрона.

Рассмотрим образование двухатомных молекул из атомов элементов второго периода периодической системы. Ограничимся гомоядерными молекулами, т. е. молекулами, построенными из одинаковых атомов, а также образующимися из них ионами. Молекулярные орбитали возникают за счет перекрывания орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. В двух последних случаях образуются π -орбитали. Расположение энергетических уровней при этом несколько разли-

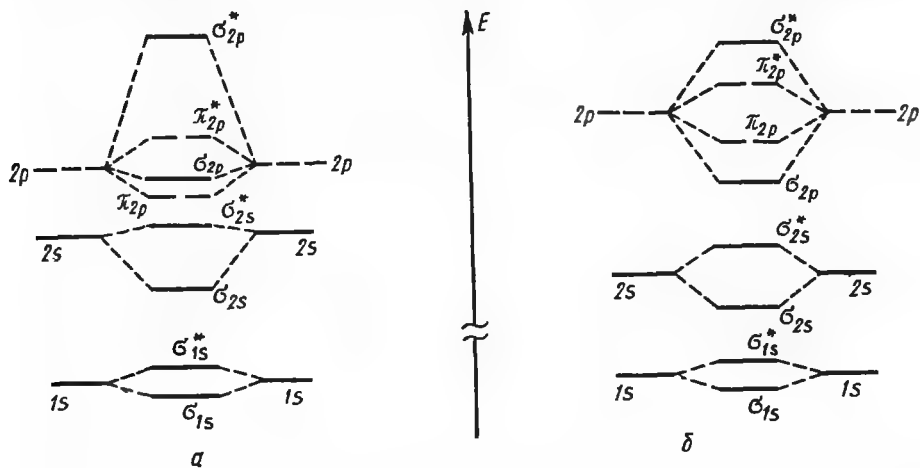


Рис. 25. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода:

$a - B_2, C_2, N_2$; $\delta - O_2, F_2$

чается для разных элементов. Из рис. 25 видно, что оба уровня соответствующие молекулярным орбиталям, возникающим из атомных орбиталей $1s$ и $2s$, располагаются ниже системы уровней, образованных $2p$ -орбиталями. Из трех энергетически эквивалентных пар $2p$ -орбиталей формируются две молекулярные σ -орбитали (обозначаются как σ_{2p_x} и $\sigma_{2p_x}^*$ и четыре попарно эквивалентные π -орбита-

ли — связывающие π_{2p_y} и π_{2p_z} и разрыхляющие $\pi_{2p_y}^*$, $\pi_{2p_z}^*$.

Относительное положение энергетических уровней связывающих орбиталей σ_{2p} и π_{2p} гомоядерных молекул изменяется при переходе от элементов начала периода к элементам конца периода: для молекул B_2 , C_2 и N_2 орбиталь σ_{2p} имеет более высокую энергию,

чем π_{2p} (рис. 25, а), а для O_2 и F_2 — наоборот (рис. 25, б). Последовательно заполняя молекулярные орбитали электронами, с помощью энергетической диаграммы можно объяснить свойства гомоядерных молекул, образующихся из элементов второго периода.

При объединении двух атомов Li два $2s$ -электрона заполняют одну σ_{2s} -орбиталь — так образуется устойчивая молекула Li_2 . Энергия связи ее невелика, что характерно для щелочных металлов, но очень прочно удерживающих свой внешний электрон. Тем не менее здесь присутствует нормальная σ -связь. Из атомов бериллия молекула Be_2 образоваться не может, так как каждый атом Be имеет на $2s$ -орбиталях по два электрона и при сближении они попадают попарно на связывающую и разрыхляющую орбитали, т. е. в итоге связывания не происходит.

Начиная с бора, в двухатомных гомоядерных молекулах происходит заполнение молекулярных орбиталей, образованных из атомных p -орбиталей. В молекуле B_2 заполнены σ_{2s} - и σ_{2s}^* -орбитали, а два следующих электрона попадают на орбитали $\pi_{2p_{y,z}}$. Так как таких орбиталей две и они совершенно эквивалентны, то в соответствии с первым правилом Хунда электроны оказываются на разных орбиталях. Поэтому молекула B_2 имеет спин 1, а не 0, как у рассмотренной ранее молекулы Li_2 . Состояние со спином, равным 1, называется триплетным (три возможных состояния суммарного спина электрона) в отличие от синглетных состояний с единственным спиновым состоянием, отвечающим спину, равному нулю. Так, синглетным является основное состояние молекулы C_2 , у которой два дополнительных электрона завершают заполнение молекулярных орбиталей π_{2p} .

Важной характеристикой, определяющей прочность связи молекулы, является разность между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях; эту разность, деленную на два, называют *кратностью связи*. Кратность связи молекул Li_2 и B_2 равна единице, молекулы C_2 — двум. Атомы азота объединяются в молекулу N_2 , у которой заполнены связывающие орбитали: σ_{2s} , σ_{2p_x} , две $\pi_{2p_{y,z}}$ и разрыхляющие орбитали σ_{2s}^* . Таким образом, кратность связи в молекуле азота равна трем. Известна частица N_2^+ , у которой нет одного электрона на верхних связывающих орбиталях, и кратность связи в ней равна 2,5. Эта частица несколько менее прочная, чем молекула N_2 .

В молекуле O_2 два электрона располагаются на разрыхляющих $\pi_{2p_{y,z}}^*$ -орбиталях. Согласно правилу Хунда они находятся по одному на каждой из двух идентичных орбиталей, и, следовательно, основное состояние молекулы O_2 — триплетное, с суммарным спином, равным 1. Известен и синглетный O_2 , в котором два электрона с антипараллельными спинами располагаются на одной из двух

эквивалентных $\pi_{2p_{y,z}}^*$ -орбиталей. Это состояние является возбужденным и возникает лишь в некоторых определенных ситуациях. Химические свойства синглетного кислорода существенно отличаются от свойств обычного триплетного кислорода.

Несмотря на наличие двух неспаренных электронов, кратность связи в молекуле кислорода равна двум, так как на его связывающих орбиталях находится восемь, а на разрыхляющих — всего четыре электрона внешнего электронного слоя. Спаривание электронов, т. е. попадание двух электронов на одну орбиталь, отнюдь не является причиной образования связи — оно лишь следствие того, что электроны занимают максимальное число мест на связывающих орбиталях. В случае молекул O_2 и C_2 в соответствии с правилом Хунда наличие двух неспаренных электронов на двух эквивалентных орбиталях соответствует более низкой энергии, чем при наличии двух спаренных электронов на одной из этих орбиталей (т. е. такое состояние энергетически более выгодно). Так как самый высокий по энергии заполненный энергетический уровень в молекуле O_2 соответствует разрыхляющей орбитали, то удаление одного электрона приводит к увеличению кратности связи; она становится равной 2,5. Связь в ионе O_2^+ несколько прочнее, чем в молекуле O_2 . Наоборот, связь в ионе O_2^- слабее, чем в O_2 , так как при образовании такой частицы еще один электрон попадет на разрыхляющую орбиталь $\pi_{2p_{y,z}}$.

В молекуле F_2 кратность связи равна 1, и эта молекула сравнительно мало прочная.

Характеристики гомоядерных молекул элементов второго периода и их некоторых ионов приведены в табл. 9.

Таблица 9. Некоторые характеристики гомоядерных двухатомных частиц, образованных элементами второго периода

Частица	Энергия связи, эВ	Длина связи, нм	Кратность связи	Частица	Энергия связи, эВ	Длина связи, нм	Кратность связи
B_2	3,0	0,159	1	F_2	1,6	0,144	1
C_2	6,5	0,124	2	N_2^+	8,7	0,112	2,5
N_2	9,8	0,110	3	O_2^+	6,5	0,112	2,5
O_2	5,1	0,121	2	O_2^-	4,1	0,134	1,5

Из табл. 9 видно, что имеет место хорошая корреляция рассматриваемых величин с кратностью связи: с возрастанием последней энергия связи возрастает, а равновесное расстояние между ядрами уменьшается.

Образование молекулярных ионов из молекул может происходить в результате удаления или присоединения электронов. Орыв

электрона от нейтральной молекулы всегда требует затраты энергии (в виде излучения, электронным или ионным ударом); минимальная величина этой энергии, как и для атомов (§ 3.4), называется потенциалом ионизации. Например, потенциал ионизации молекулы O_2 составляет 12,1 эВ, N_2 —15,6 эВ. Некоторые молекулы способны присоединять электрон с выигрышем энергии (сродство к электрону); при этом электрон попадает на незанятую молекулярную орбиталь с наименьшей энергией. Для молекулы O_2 сродство к электрону равно 0,5 эВ, а для F_2 — 3,1 эВ.

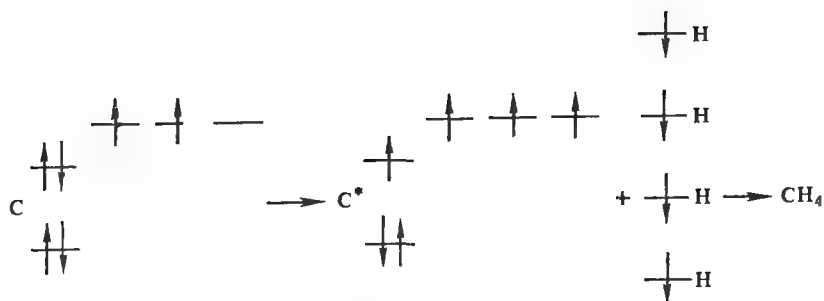
§ 4.3. Ковалентность атомов

Последовательное применение теории молекулярных орбиталей к многоатомным молекулам требует рассмотрения молекулярных орбиталей, построенных из нескольких атомных орбиталей (многоцентровых молекулярных орбиталей). Например, для молекулы метана надо описать восемь молекулярных орбиталей, образованных четырьмя $1s$ -орбиталями атомов H и $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -орбиталями атома C. Такой подход теряет всякую наглядность и оправдан лишь при количественном квантово-механическом рассмотрении подобных систем. Для большого числа молекул можно ограничиться двухэлектронными связями, т. е. рассматривать молекулярные орбитали изолированно для каждой химической связи.

Прежде всего необходимо отметить, что при таком подходе число связей, которое может образовать данный атом, равно числу неспаренных электронов. Это число известно как *ковалентность* атома. В основном состоянии каждый атом характеризуется строго определенной ковалентностью: ковалентность атома H, имеющего один неспаренный электрон, равна 1; у атомов Li, N, O, F, Ne ковалентность строго соответствует числу неспаренных электронов в основном состоянии — 1, 3, 2, 1, 0 соответственно.

Число неспаренных электронов может увеличиваться при переходе в возбужденное состояние. Например, атом углерода в основном состоянии образует две ковалентные связи. Соответствующие соединения углерода нетипичны. Это прежде всего так называемый карбен CH_2 и ряд его производных (галокарбены CCl_2 и CF_2).

Следует учесть, что при образовании каждой σ -связи освобождается 4—6 эВ. Между тем достаточно затратить 4,3 эВ, чтобы получить атом C в возбужденном состоянии с четырьмя неспаренными электронами, т. е. в состоянии, когда образуется еще две связи. Это оказывается энергетически более выгодным, чем в подавляющем большинстве химических соединений углерод образует четыре связи за счет возбуждения:

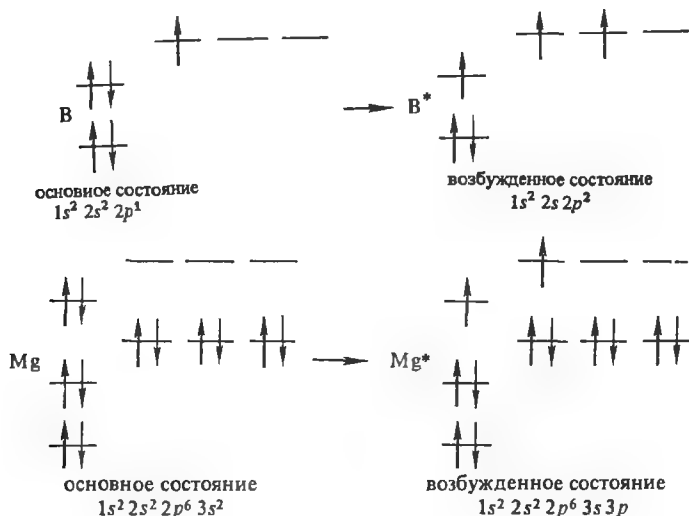


Существенно, что возбуждение электронов происходит без изменения главного квантового числа. Гелий не может образовать связи за счет возбужденного состояния, так как в этом случае энергия возбуждения

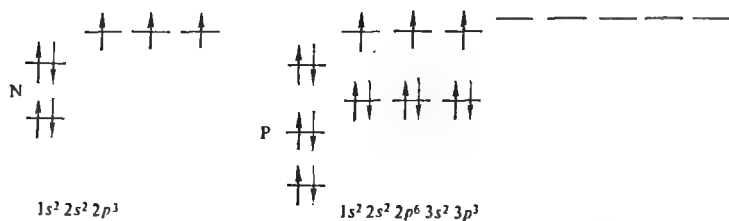


слишком велика (19,8 эВ) и образование двух химических связей не компенсирует затраты энергии на переход в возбужденное состояние $1s2s$.

Аналогично атому углерода атомы таких элементов, как бор, магний, приобретают за счет перехода в возбужденное состояние без изменения главного квантового числа два неспаренных электрона и тем самым возможность образовать три (в случае бора) или две (в случае магния) связи:

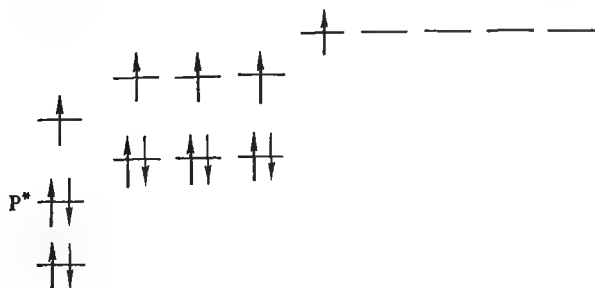


Интересно сопоставить атомы азота и фосфора



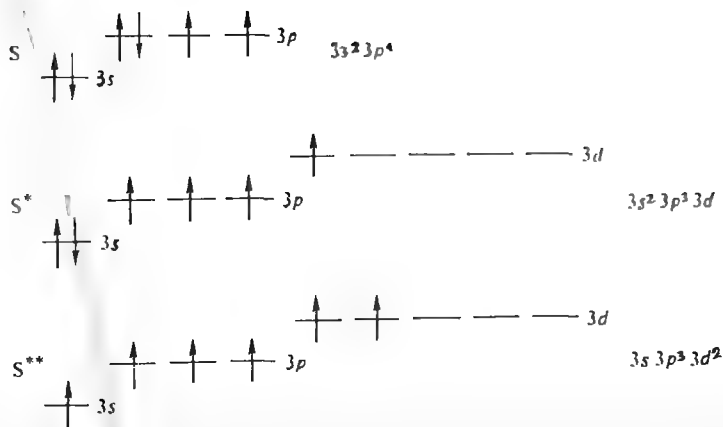
У каждого из них в основном состоянии имеется по три неспаренных электрона. У атома азота их и не может быть больше, поскольку на четыре внешние орбитали приходится пять электронов. Переход одного из них возможен только на $3s$ -орбиталь, т. е. связан с увеличением главного квантового числа, что энергетически невыгодно.

Фосфор также имеет три неспаренных электрона, однако возможен переход одного из $3s$ -электронов в $3d$ -состояние без изменения главного квантового числа:



Поэтому атом фосфора в отличие от атома азота может образовать пять связей в состоянии $3s3p^33d$.

Аналогичная ситуация наблюдается для серы и кислорода. Атом кислорода не может иметь больше двух неспаренных электронов; атом серы способен перейти в близко расположенные возбужденные состояния:



В состоянии $3s^2 3p^3 3d$ атом серы будет иметь четыре неспаренных электрона, а в $3s 3p^3 3d^2$ — шесть.

Второй способ изменения ковалентности — это удаление или приобретение атомом одного электрона. Например, ион N^+ , т. е. атом азота, лишенный одного электрона, электронный аналог угле-

Таблица 10. Состояние внешних электронов некоторых атомов или ионов и значения их ковалентности

Атом или ион	Состояние внешних электронов	Заряд	Ковалентность	Атом или ион	Состояние внешних электронов	Заряд	Ковалентность
H	1s	0	1	O ⁺	2s ² 2p ³	+1	3
He	1s ²	0	0	O ⁻	2s ² 2p ⁵	-1	1
B	2s ² 2p	0	1 (не типично)	F	2s ² 2p ⁵	0	1
B	2s2p ²	0	3	Mg	3s ²	0	0 (не типично)
C	2s ² 2p ²	0	2 (не типично)	Mg	3s3p	0	2
C	2s2p ³	0	4	P	3s ² 3p ³	0	3
C ⁺	2s2p ²	+1	3	P	3s3p ² 3d	0	5
N	2s ² 2p ³	0	3	S	3s ² 3p ⁴	0	2
N ⁺	2s2p ³	+1	4	S	3s ² 3p ³ 3d	0	4
O	2s ² 2p ⁴	0	2	S	3s3p ² 3d ²	0	6

рода и может проявлять ковалентность 4. Простейший пример частицы, содержащей четырехковалентный ион N^+ , — ион NH_4^+ , в котором четыре атома H одинаково связаны с центральным ионом N^+ . Четырехковалентен B^- . Хорошо известны его производные, например анионы BH_4^- в виде солей $LiBH_4$, $NaBH_4$. Кислород O^+ трехковалентен и дает ион типа H_3O^+ . Наоборот O^- — электронный аналог фтора и поэтому одноковалентен. К простейшим час-

тицам, содержащим одноковалентный O^- , относится ион гидрок-сила OH^- .

Структура внешних электронных оболочек для атомов пер-вых трех периодов периодической системы элементов и некоторых типичных ионов и соответствующие им ковалентности приведены в табл. 10.

§ 4.4. Углы между связями в многоатомных молекулах

σ -Связи обладают осевой (цилиндрической) симметрией; ось симметрии направлена по линии, соединяющей ядра связанных атомов, т. е. вдоль линии связи. Поэтому углы между связями, образованными одним атомом, определяются взаимной ориентацией атомных орбиталей, участвующих в образовании σ -связей. Рассмотрим сначала случай, когда атом образует только σ -связи (это реализуется, например, в гидридах или галогенидах). В табл. 11 приведены атомные орбитали, участвующие в формировании σ -связей некоторых элементов второго и третьего периодов периодической системы с ковалентностью два и выше.

Таблица 11. Возможные типы σ -связей, образуемых некоторыми элементами

Элемент	Электроны, участвующие в образовании связей	Тип связи
B	$2s, 2p, 2p$	sp^2
C	$2s, 2p, 2p, 2p$	sp^3
N	$2p, 2p, 2p$	p^3
O	$2p, 2p$	p^2
Mg	$3s, 3p$	sp
P	$3p, 3p, 3p$ $3s, 3p, 3p, 3p, 3d$	p^3 sp^3d
S	$3p, 3p$ $3p, 3p, 3p, 3p$ $3s, 3p, 3p, 3p, 3d, 3d$	p^2 p^3d sp^3d^2

В атомах N, O трехковалентного P и двухковалентной S связи образуются за счет $2p$ - или $3p$ -орбиталей. Следовательно, они должны быть ориентированы под прямыми углами, так как оси трех орбиталей p_x , p_y и p_z взаимно перпендикулярны. В соответствии с этим молекулы H_2O и H_2S имеют угловое строение (экспериментально определенные углы несколько больше, чем прямой: у H_2O — $104,5^\circ$, у H_2S — 92°), NH_3 и PH_3 имеют строение трехгранной пи-

рамиды с вершиной у атома N или P и углами между боковыми ребрами соответственно 107,3 и 93°.

Вспомним, что связь образуется за счет перекрывания орбиталей при сближении атомов. Поскольку для гибридных орбиталей электронная плотность сосредоточена в одном направлении (в отличие от симметричного относительно ядра распределения электронной плотности *s*-, *p*- и *d*-орбиталей), в этом случае обеспечивается более эффективное перекрывание атомных орбиталей, и именно система гибридных орбиталей должна использоваться для образования связей. В соответствии с этим (см. рис. 16) атом Mg, имеющий гибридные *sp*-орбитали, дает молекулы линейного строения; атом B — плоские молекулы (например, BF_3) с тремя связями, направленными под углом 120° друг к другу; атом C — молекулы, в которых он находится в центре тетраэдра, образуемого четырьмя связанными с ним атомами. В молекуле PCl_5 атом P находится в центре трехгранной бипирамиды, образуемой пятью атомами хлора, а в SF_6 атом S находится в центре октаэдра с шестью атомами F в его вершинах.

Следует иметь в виду, что приведенные на рис. 16 варианты взаимной ориентации химических связей выполняются строго, лишь когда в их образовании участвует система полностью эквивалентных гибридных орбиталей. Эта эквивалентность наглядно видна из приведенной в том же параграфе структуры гибридных *sp*- и sp^3 -орбиталей: составляющие их волновые функции *s*- и *p*-орбиталей входят в гибридные волновые функции с одинаковыми по модулю коэффициентами *. Именно такая система полностью эквивалентных гибридных орбиталей более предпочтительна для образования атомом химических связей, если речь идет о связях с одинаковыми атомами. Поэтому структура CH_4 и CCl_4 действительно представляет собой правильный тетраэдр с четырьмя атомами H или Cl в вершинах и атомом C в центре. В случае взаимной ориентации связей с разными атомами или нескольких связей и электронных облаков неподеленных пар электронов возможны различные промежуточные случаи гибридизации.

Как уже отмечалось, угловое строение H_2O и пирамидальное строение NH_3 можно понять из взаимного расположения *2p*-орбиталей, на которых в свободных атомах находятся неспаренные электроны. Однако реально углы между связями в молекулах H_2O и NH_3 существенно ближе к соответствующему sp^3 -гибридным орбиталям углу 109°. Гибридные sp^3 -орбитали обеспечивают большее перекрывание с *1s*-орбиталями атомов H и более предпочтительны для образования связей. Поэтому в образовании этих молекул принимают участие гибридные sp^3 -орбитали атомов кислорода и азота, а неподеленные пары электронов располагаются на остав-

* В случае остальных типов гибридных орбиталей, приведенных на рис. 16 и в табл. 3, эта эквивалентность сохраняется, но проявляется не столь наглядно.

шихся — одной в случае N и двух в случае O гибридных атомных орбиталях. Однако в этих молекулах симметрия существенно ниже, чем в CH_4 , и, следовательно, система гибридных орбиталей уже не полностью эквивалентна, углы между связями отличаются от тетраэдрического.

Для объяснения геометрии молекул существует еще один подход, основанный на модели отталкивания локализованных электронных пар: молекула принимает ту геометрическую структуру, которая обеспечивает максимальное удаление электронных пар внешнего электронного слоя друг от друга.

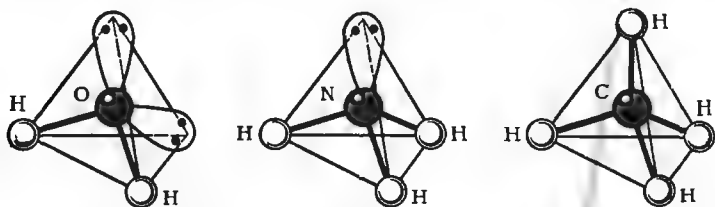


Рис. 26. Взаимная ориентация связей и неподеленных пар электронов в молекулах H_2O , NH_3 и CH_4 согласно модели отталкивания электронных пар

Если предположить, что отталкивание любых пар электронов одинаково (т. е. пренебречь разницей в энергиях s -, p -, d -орбиталей), то в зависимости от числа электронных пар их расположение в пространстве будет различным:

Число электронных пар	Геометрия молекулы
2	линейная
3	плоский треугольник
4	тетраэдр
5	тригональная бипирамида
6	октаэдр

Так, в молекулах H_2O , NH_3 , CH_4 атомы O, N, C окружены четырьмя парами электронов, которые в соответствии с моделью отталкивания электронных пар направлены к вершинам тетраэдра (рис. 26). Молекула H_2O угловая, причем две пары электронов образуют связи атома O с двумя атомами H, а две другие пары остаются неподеленными. В молекуле NH_3 три пары электронов связывают атом N с тремя атомами H, а четвертая пара не участвует в образовании связи. Молекула NH_3 имеет пирамидальное строение.

Предполагая, что электронные пары, которые участвуют в образовании связей, отталкивают соседние электронные пары слабее, чем неподеленные пары электронов, можно объяснить небольшие отклонения углов связей от теоретически ожидаемых (например, угол связи в молекуле H_2O равен $104,5^\circ$, а не $109,5^\circ$, как для тетраэдр-

ра). В молекуле CH_4 четыре пары электронов образуют четыре связи атома углерода с атомами H, направленные к вершинам тетраэдра.

Таким образом, существует два подхода к объяснению геометрии молекул. С одной стороны, углы между связями могут отражать характер орбиталей, участвующих в образовании связей. С другой стороны, углы между связями можно определить из отталкивания электронных пар, расположенных на валентных орбиталях. Качественно оба подхода дают один и тот же результат.

Все рассмотренные до сих пор случаи относятся к связям, образованным электронами на молекулярных σ -орбиталях. Вследствие главной особенности этих орбиталей (осевая симметрия) между двумя атомами, которые могут вступать в химическое взаимодействие друг с другом, образуется одна σ -связь независимо от того, составляют ли эти атомы двухатомную молекулу или входят в состав сложной многоатомной молекулы. Один атом может участвовать в нескольких σ -связях, соединяющих его с несколькими атомами: с двумя (например, две p -орбитали атома O или две гибридных орбитали типа sp атома Mg), с тремя (три p -орбитали атома N или три гибридных sp^2 -орбитали атома B), с четырьмя (четыре гибридных sp^3 или dsp^2 -орбитали) и даже с шестью атомами (шесть гибридных d^2sp^3 -орбиталей).

Наряду с σ -связями могут дополнительно к ним образоваться π -связи за счет орбиталей с отличным от нуля азимутальным квантовым числом. Каждый атом может принимать участие в формировании не более двух π -связей, причем плоскости этих π -орбиталей (будем понимать под плоскостью π -орбитали плоскость, проходящую через оси исходных p -орбиталей) взаимно перпендикулярны (рис. 27). В результате возникновения π -связи (или даже двух π -связей) дополнительно к уже существующей σ -связи между атомами возникает двойная или тройная связь.

Если атом образует одну или несколько π -связей, то меняется тип гибридизации (часть p -электронов выключается из гибридизации) и тем самым изменяется геометрия молекулы.

Рассмотрим молекулу этилена C_2H_4 . Пусть π -связь образуется с участием $2p_z$ -орбиталей атомов углерода. Тогда σ -связи возникают за счет орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$ каждого атома C. В формировании связей, следовательно, участвуют гибридные sp^2 -орбитали, оси которых находятся в плоскости Oxy . Следовательно, все атомы молекулы этилена находятся в одной плоскости (рис. 28, а).

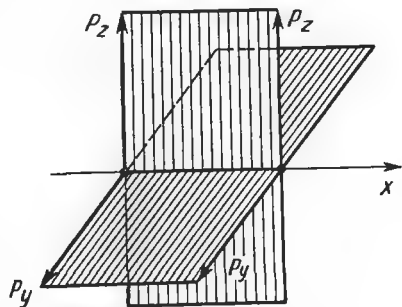


Рис. 27. Плоскости осей p -орбиталей, способных к образованию π -связей

В молекуле аллена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ все три атома углерода расположены на одной линии (рис. 28, б). Действительно, пусть в образовании π -связей участвуют электроны центрального атома С, находившиеся изначально на $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталях. Тогда в образовании σ -связи будут участвовать гибридные sp -орбитали, полученные гибридизацией $2s$ - и $2p_x$ -орбиталей, направленных противоположно друг другу вдоль оси Ox . Две p -орбитали и одна s -орби-

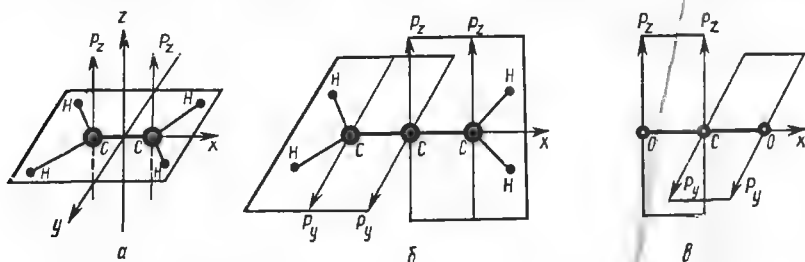


Рис. 28. Строение молекул C_2H_4 (а), C_3H_4 (б) и CO_2 (в)

таль каждого крайнего атома С образуют три гибридные орбитали sp^2 , участвующие в образовании σ -связей с центральным атомом С и двумя атомами Н.

Аналогично можно показать, что в молекуле CO_2 все три атома расположены на одной линии (рис. 28, в).

§ 4.5. Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронодефицитные частицы. Сопряженные кратные связи

В предыдущем параграфе все приведенные рассмотрения основывались на представлении об электронных парах, формирующих ковалентные связи. Преимущественное образование именно таких связей вытекает из теории молекулярных орбиталей — при этом обеспечивается наибольшее заполнение связывающих орбиталей и наименьшее заполнение разрыхляющих орбиталей. Однако двухэлектронными связями многообразие ковалентных связей отнюдь не исчерпывается.

Прежде всего существуют частицы с явным дефицитом электронов по сравнению с числом связей, например ион H_2^+ (см. выше). В более сложных случаях структуру таких частиц можно понять, только привлекая к рассмотрению многоцентровые молекулярные орбитали.

Примером может служить молекула B_2H_6 . Согласно представлениям об электронных парах в этой молекуле не хватает одной пары электронов для образования семи связей — минимального числа связей, необходимого для соединения восьми атомов. Реальное строение молекулы приведено на рис. 29. Оно соответствует образованию каждым атомом В двух двухцентровых связей с атомами Н и, кроме того, образованию единой системы из шести моле-

кулярных орбиталей за счет двух атомных $1s$ -орбиталей атомов Н и четырех sp^3 -гибридных орбиталей двух атомов В. На двух связывающих орбиталях этой системы размещается четыре электрона, по одному от каждого атома В и каждого мостикового атома Н.

Очень важное значение, особенно в органической химии, имеют так называемые *сопряженные кратные связи*, т. е. кратные связи, разделенные одной простой σ -связью. В этом случае оси p -орбиталей, образующих π -связи, могут быть ориентированы параллельно и возникает единая система многоцентровых π -орбиталей.

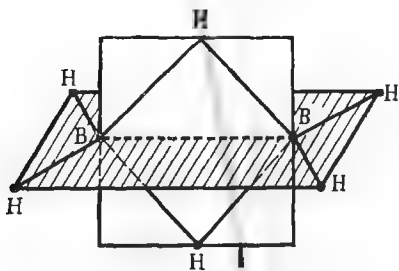


Рис. 29. Строение молекулы B_2H_6

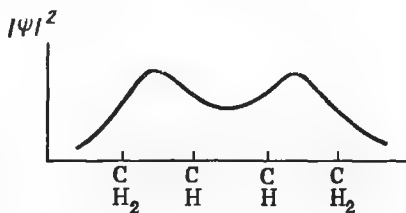
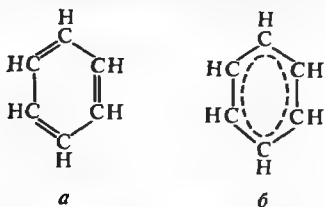


Рис. 30. Распределение π -электронной плотности в молекуле бутадиена

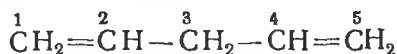
Например, в молекуле бензола шесть параллельно ориентированных p -орбиталей у каждого из шести атомов углерода в кольце образуют единую систему из шести шестичентровых молекулярных орбиталей, три из которых в основном состоянии заняты тремя парами электронов. Иными словами, в бензоле не образуется трех пар молекулярных орбиталей, отвечающих π -связи в структуре *а*, а происходит полная делокализация электронов по кольцу углеродных атомов, и структуру правильнее изобразить в виде *б*



Таким образом, в бензоле не существует ни простых, ни двойных связей, а все связи «полуторные».

В данном случае все π -связи полностью выравнены. В ряде случаев такого полного выравнивания не происходит. Например, в молекуле бутадиена $CH_2=CH-CH=CH_2$ в образовании π -орбиталей участвуют четыре p -орбитали атомов С, но электронная плотность выше между первым и вторым, а также третьим и четвертым атомами, чем между вторым и третьим (рис. 30). Это позволяет гово-

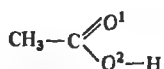
речь о двойных связях и изображать формулу бутадиена, как показано выше. Тогда говорят, что двойные связи сопряжены. Образование единой симметричной системы π -связей в бензоле можно рассматривать как предельный случай сопряжений трех двойных связей. Для сопряжения существенно, чтобы кратные связи были разделены именно простой связью, а формирующие их p -орбитали располагались параллельно и имелись подряд у нескольких атомов. В молекуле



связи не сопряженные, так как у среднего атома нет p -орбиталей, участвующих в образовании π -связи. π -Связи ${}^1\text{C}-\text{C}^2$ и ${}^4\text{C}-\text{C}^5$ удалены друг от друга и могут рассматриваться как изолированные.

В молекуле аллена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ обе двойные связи также изолированы. Действительно, p -орбитали при атоме углерода взаимно перпендикулярны и поэтому π -орбитали не взаимодействуют (см. рис. 28, б).

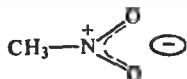
В образовании системы π -орбиталей могут принимать участие p -орбитали, заполненные электронами. Это возможно, если p -орбиталь не участвует в образовании σ -связи или π -связи и содержит *неподеленную пару электронов*. Рассмотрим в качестве примера уксусную кислоту



Между атомами С и O^1 образуется π -связь. У атома O^2 два p -электрона участвуют в образовании σ -связей с атомами С и Н, а еще два образуют неподеленную пару.

Если p -орбиталь атома O^2 , занятая неподеленной парой электронов, ориентирована параллельно π -орбитали, образующей связь $\text{C}=\text{O}$, то возникает единая система, т. е. три p -орбитали атомов С, O^1 и O^2 образуют три π -орбитали, на которых разместятся четыре электрона.

В анионе уксусной кислоты атомы O^1 и O^2 вполне эквивалентны, как атомы С в молекуле бензола, и образуют единую систему из трех π -орбиталей, на которых расположено четыре электрона:

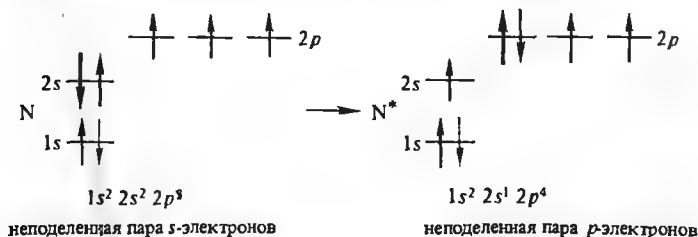


один от атома С и три от двух атомов О.

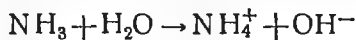
Сопряжение, в котором участвуют π -связи и p -орбитали с неподеленной парой электронов, называют *$p\pi$ -сопряжением*.

Участие в $p\pi$ -сопряжении особенно характерно для двух элементов — кислорода и азота. Атом азота имеет неподеленную пару

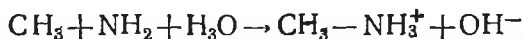
электронов в $2s$ -состоянии. Эта пара в сопряжении участвовать не может. Однако в случае, если имеется благоприятная ситуация для возникновения $p\pi$ -сопряжения, возможно возбуждение атома азота:



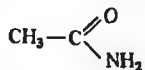
Рассмотрим в качестве примеров аммиак и амид уксусной кислоты. В молекуле аммиака три σ -связи образованы тремя p -электронами и содержится одна неподеленная пара s -электронов. Молекула аммиака имеет строение трехгранной пирамиды. Наличие неподеленной пары электронов делает эту молекулу способной образовать еще одну σ -связь с каким-либо атомом или ионом с пустой орбиталью. Простейшим примером такой частицы с пустой орбиталью является протон. Поэтому аммиак присоединяет протон, участвуя в реакции с водой:



Так же будет вести себя любой амин, т. е. соединение, в котором один атом Н в NH_3 замещен на углеводородный радикал, например метиламин:



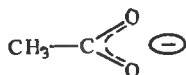
В амиде уксусной кислоты аминогруппа соединена с карбонильной



Во-первых, в такой группе в силу возможности $p\pi$ -сопряжения атом азота переходит в состояние $2s2p^4$, т. е. σ -связи образуются за счет двух p -электронов и одного s -электрона (sp^2 -связь). Отсюда атомы, связанные с атомом азота, располагаются вокруг него в одной с ним плоскости. Во-вторых, неподеленная пара электронов атома N занята — она уже попала на молекулярную орбиталь, образованную p -орбиталями атомов О, С, N. Поэтому амид уксусной кислоты не может присоединить протон, при растворении в воде не дает ионов OH^- и, таким образом, в отличие от аммиака и аминов не является основанием.

В заключение рассмотрим структуру молекулы азотной кислоты. Удобнее начать с производного азотной кислоты — нитрометана.

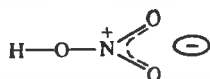
Его строение должно быть идентично строению аниона уксусной кислоты, в котором атом С заменен на изоэлектронный ион N⁺:



Таким образом, нитрогруппа NO₂ образована за счет трехцентровых молекулярных орбиталей, сформированных *p*-орбиталями атомов N, O, O, на которых располагаются четыре электрона — один с *p*-орбитали атома N и три с *p*-орбиталями атомов O.

При изучении многоцентровых орбиталей следует иметь в виду, что наряду со связывающими и разрыхляющими орбиталями среди молекулярных орбиталей появляются *несвязывающие* орбитали, размещение электронов на которых не приводит ни к дополнительному связыванию, ни к разрыхлению. В рассмотренном случае за связывающей орбиталью следует несвязывающая, на которой также оказывается два электрона.

В молекуле азотной кислоты атом O оксигруппы участвует в *pπ*-сопряжении:



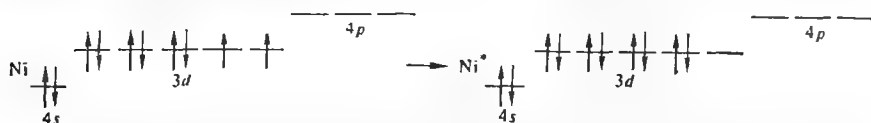
Таким образом, в этой молекуле имеются четырехцентровые орбитали, на трех из которых (одной связывающей и двух несвязывающих) находится шесть электронов — один от N⁺, два от неподеленной пары электронов атома O оксигруппы и три от двух эквивалентных атомов O нитрогруппы.

Существенно, что азот в азотной кислоте четырехвалентен. В отличие от фосфора он не может быть пятиковалентным. Соединения пятиковалентного фосфора совсем не похожи на производные азотной кислоты. Достаточно сказать, что ортофосфорная кислота очень устойчива, а азотная кислота и ее производные (нитраты, нитросоединения), наоборот, очень неустойчивы, и многие из них являются взрывчатыми веществами.

Интересный случай сопряжения орбиталей реализуется в молекуле CO₂, в которой *π*-орбитали связей C=O ориентированы взаимно перпендикулярно (см. рис. 28, в) и поэтому не взаимодействуют. В то же время каждая из этих орбиталей расположена параллельно *p*-орбитали противоположного атома O, занятой неподеленной парой электронов. Таким образом, имеются условия для *pπ*-сопряжения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, в каждой из которых возникает единая система из трех трехцентровых *π*-орбиталей, занятых двумя электронными парами. Наличие двух *pπ*-сопряжений делает молекулу CO₂ весьма прочной (короткие межатомные расстояния и высокие энергии разрыва связей).

§ 4.6. Комплексные соединения

Известно, что металлы составляют основную часть всех элементов (~75%) периодической системы. Для них, как правило, характерны низкие значения потенциалов ионизации и в связи с этим легкость образования положительных ионов. Металлы, а тем более их положительные ионы, имеют во внешнем электронном слое несколько вакантных орбиталей. Поэтому атом или ион металла может взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с нейтральными молекулами или ионами, обладающими неподеленной парой электронов. Последние называют *лигандами*. Говорят, что они координированы *центральной атомом*. Соединения, построенные по такому принципу, называются *комплексными* или *координационными соединениями*. Так, например, ион Mg может образовать комплексное соединение за счет вакантных орбиталей — одной 3s- и трех 3p-. Атом никеля, электронная конфигурация которого $[Ar]4s^23d^8$, имеет три вакантные 4p-орбитали и может с небольшой затратой энергии перейти в состояние с дополнительной вакантной 3d-орбиталью:



В качестве доноров электронной пары могут выступать, например, молекулы CO, NH_3 , H_2O или анионы кислот CN^- , Cl^- и др.

Число σ -связей, образуемых центральной атомом с лигандами, называют *координационным числом*. Многие центральные атомы имеют координационное число 4 или 6.

Комплекс может быть нейтральной частицей, а также положительным или отрицательным ионом в зависимости от зарядов центрального атома и координированных лигандов. Поэтому в комплексных соединениях различают *внутреннюю сферу*, включающую центральный атом и координированные лиганды, а также *внешнюю сферу*, образуемую противоионами. В табл. 12 приведены некоторые комплексные соединения и показано, из каких структурных элементов они состоят.

К числу важных лигандов относится молекула H_2O , которая за счет одной из двух неподеленных пар электронов атома кислорода может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с ионами металлов. Поэтому обычно ионы металлов в водных растворах существуют как комплексные ионы. Так, гидратированные ионы Cu^{2+} или Fe^{3+} можно записать как $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ или $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

Пространственное строение комплексных соединений (как и простых соединений) можно объяснить путем рассмотрения типа гибридных орбиталей центрального атома, которые участвуют в образовании связей с лигандами.

В табл. 13 приведены наиболее часто встречающиеся типы гибридных орбиталей центрального атома и соответствующая им геометрия комплексного соединения.

Таблица 12. Примеры некоторых комплексных соединений

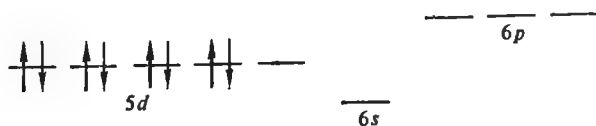
Структурный элемент	Комплекс			
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
Центральный атом	Cr^{3+}	Ag^+	Pt^{2+}	Ni^0
Лиганды	H_2O	CN^-	$\text{NH}_3; \text{Cl}$	CO
Координационное число	6	2	4	4
Внутренняя сфера	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
Внешняя сфера	Cl^-	K^+	—	—

Линейная структура комплексов с участием sp -гибридных орбиталей характерна для однозарядных ионов элементов побочной подгруппы первой группы (Cu^+ , Ag^+ , Au^+). Например, Ag^+ имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]4d^{10}$ и вакантные $5s$ - и $5p$ -орбитали. Аналогичной электронной конфигурацией обладают двухзарядные ионы элементов побочной подгруппы второй группы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , но для них типично образование тетраэдрических комплексов за счет sp^3 -гибридных орбиталей.

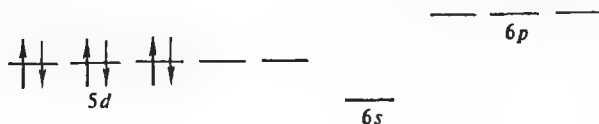
Таблица 13. Наиболее важные гибридные орбитали центрального атома и геометрия комплекса

Координационное число	Тип гибридных орбиталей	Геометрия комплекса	Примеры
2	sp	Линейная	$[\text{CuCl}_2]^-$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3	Тетраэдр	$[\text{HgI}_4]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	Квадрат	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$; $[\text{AuCl}_4]^-$
6	d^2sp^3	Октаэдр	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Образование гибридных орбиталей типа dsp^2 , определяющих квадратное строение комплексов, можно ожидать для изоэлектронных Pt^{2+} и Au^{3+} , внешний электронный слой которых можно изобразить следующим образом:



Центральные атомы, в которых имеются гибридные орбитали типа d^2sp^3 , образуют октаэдрические комплексы, например Pt^{4+} :



Гибридные орбитали ее комбинируются из вакантных двух $5d$ -, одной $6s$ - и трех $6p$ -орбиталей.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Ядра и электроны являются заряженными частицами, поэтому они создают вокруг себя электрические поля, а состоящие из них атомы, ионы и многоатомные частицы подвержены действию внешних электрических полей. Кроме того, многие ядра имеют не равный нулю внутренний момент импульса (спин), а электроны к тому же могут иметь отличный от нуля момент импульса, обусловленный их нахождением на соответствующих атомных или молекулярных орбиталях. Наличие у заряженной частицы момента импульса означает, что такая частица является магнитным диполем. Поэтому электроны и многие ядра являются источниками локальных магнитных полей и подвержены действию внешних магнитных полей. Все эти явления оказывают некоторое, иногда существенное влияние на химические свойства атомов и молекул. Вместе с тем они создают интересные возможности для изучения строения атомов и многоатомных систем.

§ 5.1. Распределение электрического заряда в молекуле

Важное значение для протекания химических реакций имеет распределение заряда в молекулах. В отсутствие электрического поля атом представляет собой электрически симметричное образование. Из формы электронных облаков s - и p -электронов (это верно и для электронов с более высоким значением азимутального квантового числа) нетрудно определить, что средняя координата электрона совпадает с ядром. Действительно, электронное облако симметрично относительно центра атома и, таким образом, вероятность найти электрон в точке с координатами x, y, z такая же как в точке с координатами $-x, -y, -z$. Средняя координата электрона лежит посередине между этими точками, т. е. в центре атома.

Следовательно, средние координаты положительного и отрицательного зарядов в атоме совпадают.

Аналогичная ситуация наблюдается для симметричной двух-атомной молекулы, например H_2 . Средняя координата положительного заряда находится посередине линии, соединяющей ядра. Здесь же расположен центр электронного облака. Таким образом, опять-таки центры (средние координаты) положительного и отрицательного электрических зарядов совпадают.

В несимметричной молекуле, например в HCl , из-за большого сродства атома Cl к электрону происходит смещение электронного облака σ -орбитали в сторону Cl .

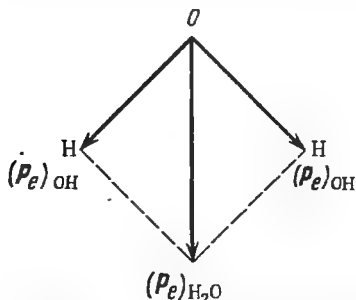


Рис. 31. Сложение моментов диполя для связей $\text{O}-\text{H}$ в молекуле H_2O

При анализе распределения электрического заряда в первом приближении удобно рассматривать молекулу как систему валентных электронов и не участвующих в образовании молекулярных орбиталей атомных остовов. С этой точки зрения можно представить молекулу HCl как систему, состоящую из протона, $1s$ -электрона, остова атома Cl (ядро и 16 электронов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) и валентного p -электрона. Остов атома Cl имеет заряд $+1$, такой же, как и заряд протона. Поэтому центр положи-

тельного заряда в молекуле находится посередине линии, соединяющей атомы H и Cl . Облако валентных электронов существенно смещено, так что центр отрицательного электрического заряда находится значительно ближе к атому Cl , чем к атому H .

Если центры разноименных зарядов не совпадают, система может рассматриваться как диполь (см. § 1.2) и может быть охарактеризована моментом диполя, единицей измерения которого является Кл·м.

Так как расстояние между атомами в молекулах есть величина порядка 10^{-10} м, а заряд электрона равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, то моменты диполя молекул или отдельных химических связей имеют величину порядка 10^{-29} . В справочной литературе иногда дипольные моменты выражены в дебаях ($1\text{D} = 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а в единицах CGSE $1\text{D} = 10^{-18}$). Эта единица названа в честь известного физика Дебая, внесшего большой вклад в изучение электрических свойств молекул. Например, дипольный момент HCl 1,04 D.

Химические связи с дипольным моментом, существенно отличным от нуля, называют полярными. Если в молекуле несколько полярных связей, то моменты диполя суммируют как векторы. В силу этого возможны случаи, когда отдельные связи в молекуле полярны, а суммарный момент диполя молекулы равен нулю (т. е.

молекула в целом неполярна). Так, в молекуле CO_2 моменты диполя двух полярных связей $\text{C}=\text{O}$ взаимно уничтожаются, в CCl_4 сумма четырех моментов диполя связей $\text{C}-\text{Cl}$ также равна нулю. Молекула же H_2O полярна, так как моменты диполя двух полярных связей $\text{O}-\text{H}$ суммируются и дают момент диполя, направленный по биссектрисе валентного угла HOH (рис. 31).

В табл. 14 приведены основные случаи зависимости полярности молекул в целом от геометрического расположения атомов для произвольной полярной связи $\text{A}-\text{B}$.

Таблица 14. Зависимость полярности молекулы AB_x от геометрического расположения атомов для общего случая полярной связи $\text{A}-\text{B}$ (при $x > 1$ A — центральный атом)

Молекула	Геометрия	Наличие момента диполя	Примеры
AB	Линейная	Есть	KCl ; HF
AB_2	»	Нет	CO_2 ; CS_2
AB_2	Угловая	Есть	H_2O ; ClO_2 ; SO_2
AB_3	Плоская	Нет	BF_3 ; SO_3
AB_3	Пирамида	Есть	NH_3 ; PF_3
AB_4	Тетраэдр	Нет	CF_4 ; SiCl_4
AB_6	Октаэдр	»	SF_6

Таким образом, полярные связи возникают в тех случаях, когда один из атомов, образующих химическую связь, более эффективно притягивает электрон, чем другой. Способность атомов оттягивать электронное облако σ -связи характеризуется их электроотрицательностью. Впервые понятие электроотрицательности ввел Полинг; он же составил первую широко известную шкалу относительных значений атомной электроотрицательности элементов, в которой электроотрицательность лития принята равной единице, а электроотрицательность фтора — четырем. В табл. 15 приведены электроотрицательности по Полингу для некоторых элементов периодической системы.

Рассматривая связь значения электроотрицательности с положением элемента в периодической системе, можно отметить некоторые закономерности. В горизонтальных рядах периодической системы (т. е. в периодах) наблюдается увеличение электроотрицательности слева направо (особенно для элементов главных подгрупп). Например, электроотрицательность элементов второго периода увеличивается от 1,0 для лития до 4,0 для фтора; электроотрицательность элементов третьего периода — от 0,9 для натрия до 3,0 для хлора. В вертикальных рядах периодической системы (в подгруппах) наблюдается уменьшение электроотрицательности сверху вниз. Так, в подгруппе щелочных металлов электроотрицательность

уменьшается от 1,0 для лития до 0,7 для цезия; в подгруппе галогенов — от 4,0 для фтора до 2,2 для астата.

Таким образом, наибольшая электроотрицательность отмечена у фтора, находящегося в верхнем правом углу таблицы, а наименьшая — у цезия, расположенного в ее левом нижнем углу. Чем дальше отстоят два элемента один от другого по шкале электроотрицательности, тем больше в их соединениях смещено электронное облако к наиболее электроотрицательному элементу, тем большего значения момента диполя следует ожидать для химической связи, образуемой этими элементами.

Таблица 15. Значение электроотрицательности некоторых элементов

I 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8						Br 2,8
Rb 0,8						I 2,5
Cs 0,7						At 2,2

Перечислим еще несколько факторов, оказывающих влияние на распределение заряда в молекуле. Во-первых, определенный вклад вносят неподеленные пары электронов на гибридных орбиталях. Как нетрудно видеть из рис. 14, средняя координата электрона, находящегося на гибридной орбитали, не совпадает с координатой атомного остова. Следовательно, такая пара электронов создает дипольный момент, направленный в сторону атома. Этот момент диполя суммируется с дипольными моментами связей. В качестве примера рассмотрим молекулы NH_3 и NF_3 (рис. 32). Сравнение электроотрицательностей атомов H (2,1), N (3,0) и F (4,0) показывает что связи N—H и N—F должны обладать близкими дипольными моментами. Однако в случае аммиака NH_3 дипольные моменты направлены в сторону атомов H и должны суммироваться

с дипольным моментом неподеленной пары электронов, а в случае NF_3 дипольные моменты связей направлены навстречу дипольному моменту неподеленной пары и в значительной степени компенсируются им. В итоге дипольный момент NH_3 равен $5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,5 D), а NF_3 $0,67 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (0,2 D) (рис. 32).

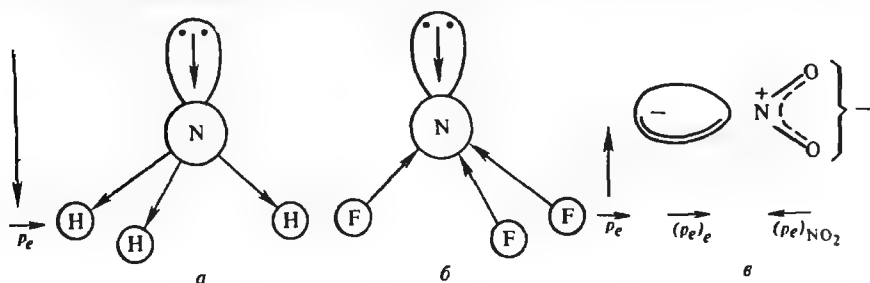
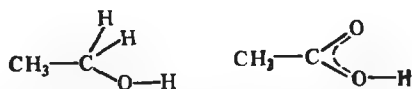


Рис. 32. Сложение векторов моментов диполя связей с моментами диполя неподеленной пары электронов в молекулах NH_3 (а) и NF_3 (б), а также неспаренного электрона в молекуле NO_2 (в)

Во-вторых, на распределение электрического заряда в молекуле влияет $p\pi$ -сопряжение. Рассмотрим два соединения — этиловый спирт и уксусную кислоту:



В уксусной кислоте на атоме кислорода гидроксильной группы электронная плотность меньше, чем в этиловом спирте, что является следствием эффекта $p\pi$ -сопряжения. В результате перераспределения электронной плотности связь O—H в уксусной кислоте более полярна, чем в этиловом спирте.

Полярность O—H -связи — один из факторов, влияющих на кислотные свойства соединений. Известно, что кислота — это соединение, которое отдает свой протон молекуле растворителя, например воде, с образованием иона гидроксония (более подробно см. § 15.1). Ясно, что отщепление протона происходит тем легче, чем больше смещена электронная пара, образующая химическую связь, в сторону от протона. Именно поэтому кислотные свойства уксусной кислоты значительно превышают кислотные свойства этилового спирта.

Из-за эффекта сопряжения сильными в водных растворах являются многие неорганические кислоты, такие, как серная H_2SO_4 , хлорная HClO_4 , хромовая H_2CrO_4 , марганцевая HMnO_4 и другие, в то время как борная кислота H_3BO_3 , в молекуле которой π -связи отсутствуют, относится к слабым кислотам. Слабыми кислотами яв-

ляются многие амфотерные гидроксиды, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и другие, в молекулах которых нет возможности для сопряжения.

Влияние полярности связи на кислотные свойства можно проследить и на примере бескислородных кислот. Так, для гидридов типа ЭН_x элементов третьего периода, таких, как PH_3 , H_2S , HCl , полярность связи Э—Н растет в указанном ряду, так как в этом же ряду растет электроотрицательность элемента, образующего кислоту (см. табл. 15). Естественно ожидать увеличения кислотных свойств при переходе от PH_3 к H_2S и HCl . И действительно, в водном растворе PH_3 практически не обладает кислотными свойствами, H_2S — слабая кислота, а HCl — сильная кислота.

Нитрогруппа, образованная положительно заряженным атомом N и атомами O, несущими отрицательный заряд (см. § 4.6), имеет большой дипольный момент, направленный к атому N; в этом случае электронное облако связи $\text{N}^+—\text{O}^-$ смещено к атому азота, поскольку N^+ оттягивает на себя электронную пару существенно сильнее, чем O^- . Высокое значение дипольного момента молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и CH_3NO_2 (соответственно $13,0 \cdot 10^{-30}$ и $10,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) обусловлено в основном дипольным моментом нитрогруппы.

Интересно отметить, что дипольный момент диоксида азота NO_2 составляет всего $0,97 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Дело в том, что в молекуле NO_2 нечетное число электронов, причем один неспаренный электрон. Этот электрон в значительной степени локализован и занимает одну из трех sp^2 -гибридных орбиталей атома азота. Поскольку гибридная орбиталь дает несимметричное распределение электронной плотности относительно ядра, возникает дипольный момент, обусловленный неспаренным электроном, причем направление его вектора противоположно направлению дипольного момента нитрогруппы (рис. 32).

§ 5.2. Поляризуемость молекул

У атомов и неполярных молекул дипольный момент возникает при действии электрического поля. Действительно, в электрическом поле ядра и электронные оболочки смещаются в разных направлениях и средние координаты положительного и отрицательно заряженных перестают совпадать, т. е. у частицы возникает электрический диполь. Значение наведенного дипольного момента $(p_e)_{\text{нав}}$ пропорционально силе, действующей на электрические заряды частицы, т. е. напряженности электрического поля.

В СИ поляризуемость целесообразно определять с помощью соотношения

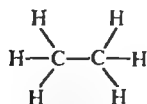
$$(p_e)_{\text{нав}} = 4\pi\epsilon_0\alpha\mathcal{E}, \quad (5.1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, а коэффициент пропорциональности α называется *поляризуемостью* частицы и имеет размерность

объема. Естественно, что поляризуемость свойственна и полярным молекулам, и в этом случае наведенный и постоянный дипольные моменты суммируются. Поскольку при действии электрического поля смещение испытывают не только электроны, но и ядра, то в молекулах возможно некоторое искажение взаимного расположения ядер. Связанная с этим искажением часть поляризуемости называется атомной поляризуемостью, а остальная, главная часть называется электронной поляризуемостью. В дальнейшем речь будет идти только об этой составляющей полной поляризуемости частицы.

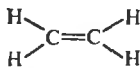
Поляризуемость α имеет порядок объема одной молекулы, т. е. 10^{-30} м³. Например, поляризуемость атома гелия $0,20 \cdot 10^{-30}$ м³, молекулы H_2 $0,80 \cdot 10^{-30}$, молекулы CH_4 $2,70 \cdot 10^{-30}$, т. е. поляризуемость одной связи $\text{C}-\text{H}$ в среднем составляет $0,68 \cdot 10^{-30}$ м³.

Поляризуемость резко отличается для σ - и π -связей. Электронное облако σ -электронов значительно больше экранировано от действия внешнего электрического поля, чем находящееся вне линии, соединяющей ядра, облако π -электронов. Поэтому на π -электроны электрическое поле действует значительно сильнее. Чем большее число электронов принимает участие в формировании π -электронного облака, тем больший объем оно занимает и тем легче происходит поляризация. Это можно продемонстрировать такими примерами. Известно, что поляризуемость простых связей приблизительно постоянна, т. е. не зависит от того, в какой молекуле находится связь. Отсюда поляризуемость молекулы может быть представлена как сумма поляризуемостей отдельных связей в этой молекуле. Сравним поляризуемости трех молекул:



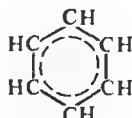
$4,33 \cdot 10^{-30}$

этан



$3,70 \cdot 10^{-30}$

этилен



$9,89 \cdot 10^{-30}$ м³

бензол

Таким образом, на долю $\text{C}-\text{C}$ -связи в этане приходится $\alpha_{\text{C}-\text{C}} = \alpha_{\text{C}_2\text{H}_6} - 6\alpha_{\text{C}-\text{H}} = 10^{-30}(4,33 - 6 \cdot 0,68) = 0,25 \cdot 10^{-30}$. В этилене на долю двойной связи $\text{C}=\text{C}$ приходится $\alpha_{\text{C}=\text{C}} = \alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} - 4\alpha_{\text{C}-\text{H}} = 10^{-30}(3,70 - 4 \cdot 0,68) = 1,0 \cdot 10^{-30}$. Отсюда видно, что поляризуемость двойной связи в 4 раза выше, чем поляризуемость простой одинарной связи. Это значит, что на долю π -связи приходится $0,75 \cdot 10^{-30}$, в то время как поляризуемость σ -связи $\text{C}-\text{C}$ в этане составляет $0,25 \cdot 10^{-30}$.

В бензоле на долю π -электронного облака приходится $= \alpha_{\text{C}_6\text{H}_6} - 6\alpha_{\text{C}-\text{H}} - 6\alpha_{\text{C}-\text{C}} = 10^{-30}(9,89 - 6 \cdot 0,68 - 6 \cdot 0,25) = 4,31 \cdot 10^{-30}$, т. е. значительно больше, чем пришлось бы на долю трех изолированных π -связей.

§ 5.3. Поляризация вещества и диэлектрическая постоянная

Полярное вещество в отсутствие электрического поля не поляризовано, т. е. его суммарный дипольный момент равен нулю. Это связано с тем, что диполи в веществе ориентированы хаотично, т. е. любые их ориентации равновероятны. Поэтому при достаточно большом числе частиц на каждый диполь, ориентированный в

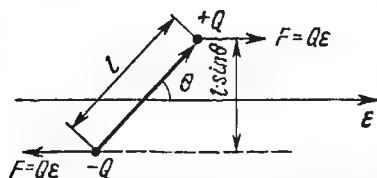


Рис. 33. Пара сил, действующих на электрический диполь в электрическом поле напряженностью $\mathcal{E}$

каком-то произвольном направлении, приходится диполь, ориентированный в обратном направлении, и, следовательно, векторная сумма всех дипольных моментов частиц вещества равна нулю.

В электрическом поле у всех частиц в результате их поляризуемости возникают направленные по полю наведенные дипольные моменты в соответствии с формулой (5.1).

Суммарный дипольный момент на единицу объема вещества (поляризованность вещества) за счет наведенной электронной поляризуемости составит:

$$P_s = 4\pi N \alpha \epsilon_0 \mathcal{E},$$

где N — число частиц в единице объема. Последнее может быть выражено через плотность вещества ρ и относительную молекулярную массу M_r как $\rho N_A / M_r$, где N_A — постоянная Авогадро*. Следовательно,

$$P_s = 4\pi \frac{\rho N_A}{M_r} \alpha \epsilon_0 \mathcal{E}.$$

Если частицы вещества обладают постоянным дипольным моментом p , то на них в электрическом поле действует пара сил, стремящаяся развернуть электрический диполь по направлению поля (рис. 33), момент которой

$$M = Q \mathcal{E} l \sin \theta = p \mathcal{E} \sin \theta. \quad (5.2)$$

Одновременный учет действия этой пары сил и теплового движения частиц, непрерывно сбивающего диполи с их оптимальной ориентации, приводит для не слишком низких температур и не слишком сильных электрических полей к выражению для возникающей при этом ориентационной поляризованности вещества в виде

$$P_0 = \frac{\rho N_A}{M_r} \frac{p^2}{3kT} \mathcal{E}. \quad (5.3)$$

* Здесь N_A выражена в кмоль⁻¹ и, следовательно, равна $6,02 \cdot 10^{26}$.

Следовательно, полная поляризованность вещества равна

$$P = \frac{p N_A}{M_r} \epsilon_0 \left(\alpha + \frac{p^2 \epsilon}{3 \epsilon_0 k T} \right) \mathcal{E}.$$

В результате поляризованности в веществе как бы создается встречное электрическое поле, ослабляющее действие внешнего электрического поля и, в частности, уменьшающее силу притяжения между разноименными зарядами и силу отталкивания между одноименными зарядами в веществе по сравнению с силой, действующей между теми же зарядами в вакууме. Это ослабление учитывается введением в выражение для закона Кулона (1.19) дополнительного множителя ϵ_c , получившего название *диэлектрической постоянной* вещества:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2}. \quad (5.4)$$

Чем сильнее поляризованность вещества при заданном значении напряженности электрического поля, тем выше его диэлектрическая постоянная. Связь между величиной диэлектрической постоянной и величинами поляризуемости частиц вещества и их дипольным моментом дается уравнением Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \left(4 \pi \alpha + \frac{p^2}{3 \epsilon_0 k T} \right). \quad (5.5)$$

Диэлектрическая постоянная вещества может быть измерена. Для этого достаточно измерить емкость конденсатора, между пластинами которого помещено исследуемое вещество. Известно, что емкость конденсатора пропорциональна диэлектрической постоянной вещества, находящегося между пластинами. Сама же емкость легко измеряется радиотехническими методами.

Измерив диэлектрическую постоянную при нескольких температурах, можно с помощью уравнения Клаузиуса — Мосотти определять поляризуемость и дипольный момент частиц вещества. Способ расчета виден из рис. 34. Если откладывать по оси абсцисс значения $1/T$, при которых проводилось измерение ϵ_r , а по оси ординат значения $[(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)](M/\rho)$, то экспериментальные точки должны расположиться на одной прямой. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает значение $\frac{4\pi}{3} N_A \alpha$, а тангенс угла

наклона этой прямой $\operatorname{tg} \alpha = \frac{N_A p^2}{9 \epsilon_0 k T}$ т. е. позволяет определить p_e .

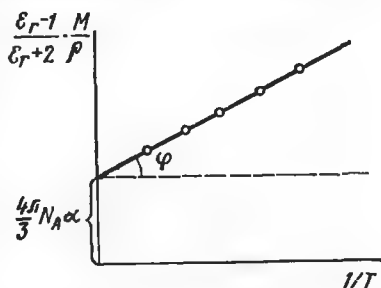


Рис. 34. Графический метод определения моментов диполя из зависимости диэлектрической постоянной ϵ от температуры T

§ 5.4. Магнитные свойства атомов и молекул

Магнитное поле возникает в результате движения электрических зарядов. Поэтому любой проводник, по которому течет электрический ток, создает вокруг себя магнитное поле. Это поле в каждой точке может быть охарактеризовано вектором напряженности магнитного поля H . Величина и направление этого вектора однозначно определяются геометрией проводника и силой тока. Например, напряженность магнитного поля в любой точке, находящейся на расстоянии R от бесконечного прямолинейного проводника, по которому проходит ток с силой тока I :

$$H = I/2R [A/m], \quad (5.6)$$

причем вектор H расположен в плоскости, перпендикулярной направлению проводника, и направлен вдоль окружности радиуса R , проведенной в этой плоскости из точки ее пересечения с проводником (при этом вектор направлен по часовой стрелке, если смотреть вдоль проводника в направлении электрического тока).

Магнитное поле действует на движущиеся электрические заряды, в частности на проводник с током. Действие магнитного поля на ток определяется вектором магнитной индукции B . Сила, действующая на проводник длиной l , по которому протекает электрический ток силой I со стороны перпендикулярного ему магнитного поля с магнитной индукцией B , равна

$$F = BIl. \quad (5.7)$$

При этом сила направлена перпендикулярно плоскости, в которой находятся проводник и вектор индукции, в соответствии с известным из физики правилом левой руки (если расположить левую руку так, чтобы магнитное поле входило в ладонь, а пальцы направить вдоль направления тока, то отогнутый большой палец укажет направление силы). Единица измерения магнитной индукции в системе единиц СИ — тесла (Тл).

Между векторами напряженности магнитного поля и вектором магнитной индукции существует простая связь:

$$B = \mu_0 \mu_r H, \quad (5.8)$$

где μ_0 — так называемая магнитная постоянная, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гс/м; μ_r — относительная магнитная проницаемость среды, равная единице в вакууме. Последняя величина отражает взаимодействие магнитного поля с веществом. У подавляющего большинства веществ эта величина чуть меньше единицы; они называются *диамагнитными*. У целого ряда веществ эта величина несколько больше единицы (на доли процента). Такие вещества называются *парамагнитными*. Наконец, встречаются вещества с μ_r , во много раз превышающей единицу, — так называемые *ферромагнетики*.

Поместим в горизонтальное магнитное поле с магнитной индукцией B (рис. 35) прямоугольную рамку со сторонами l_1 и l_2 так, чтобы стороны длиной l_1 были перпендикулярны плоскости чертежа, а две другие параллельны плоскости чертежа. Пусть также θ — угол между направлением магнитного поля и направлением, перпендикулярным плоскости рамки. Нетрудно видеть, что на вертикальные стороны рамки действует пара сил, которая в соответствии с (5.7) равна

$$T = Fl_2 \sin \theta = BIl_1 l_2 \sin \theta = BIS \sin \theta,$$

где S — площадь, обтекаемая электрическим током.

Видно, что формулы для пары сил, действующей на электрический диполь в электрическом поле (5.2) и на рамку с током в магнитном поле, станут совсем аналогичными, если приписать рамке с током некоторый магнитный момент p_m , который в рассмотренном случае равен IS . Оказывается, это соотношение является общим для контура произвольной формы, т. е. любому контуру с током силой I , охватывающему площадь S , можно приписать магнитный момент p_m , равный

$$p_m = IS \quad (5.9)$$

и направленный перпендикулярно плоскости контура. В магнитном поле на такой контур будет действовать пара сил, равная

$$T = Bp_m \sin \theta,$$

где θ — угол между векторами B и p_m . Эта пара сил будет стремиться развернуть магнитный момент по направлению поля.

Рассмотрим теперь частицу с массой m и зарядом Q , движущуюся по окружности радиуса R с угловой скоростью ω . Эта частица будет $\omega/2\pi$ раз в секунду проходить через одну и ту же точку окружности, что соответствует силе тока $Q\omega/2\pi$. Следовательно, согласно (5.9), этой частице будет соответствовать магнитный момент

$$p_m = \frac{Q\omega}{2\pi} \pi R^2 = \frac{Q\omega R^2}{2}.$$

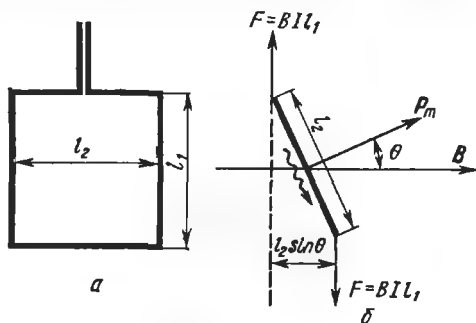


Рис. 35. Прямоугольная рамка с током в магнитном поле:

а — вид рамки в плоскости рисунка; б — силы, действующие на рамку, помещенную в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, в магнитном поле с магнитной индукцией B , направленной в плоскости рисунка; волнистой стрелкой показано направление тока в верхней части рамки

Одновременно движение этой частицы характеризуется моментом импульса

$$M = m\omega R^2.$$

Сравнение этих выражений показывает, что отношение магнитного момента к моменту импульса не зависит от траектории и от угловой скорости и является константой, характеризующей частицу:

$$p_m/M = Q/2m. \quad (5.10)$$

Следовательно, заряженная частица, обладающая не равным нулю моментом импульса, должна обладать магнитным моментом и взаимодействовать с магнитным полем. Это положение сохраняется и по отношению к внутреннему моменту импульса частиц — спину. Однако в этом случае в выражение (5.10) нужно ввести дополнительный множитель g , определяемый природой частицы, так называемый *фактор Ланде*:

$$p_m/M = g(Q/2). \quad (5.11)$$

Например, для электрона $g=2,0023$, для протона $g=5,58$. В дальнейшем будут рассматриваться магнитные свойства частиц только спинового происхождения. В этом случае с учетом (1.16) для величины магнитного момента частицы можно написать

$$p_m = \frac{ge\hbar}{2m} \sqrt{S(S+1)}, \quad (5.12)$$

где S — спиновое квантовое число.

В качестве единицы измерения магнитного момента, обусловленного моментом импульса электронов, принято использовать *магнетон Бора*:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2,$$

где m_e — масса электрона. Для измерения магнитного момента ядер используют *ядерный магнетон*

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,051 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2,$$

где m_p — масса протона. С учетом этого уравнение (5.12) для магнитного момента электронной природы запишется так:

$$p_m = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad (5.13)$$

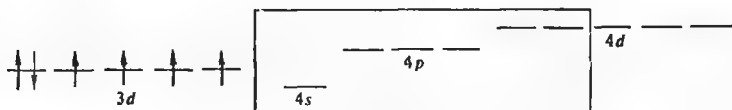
а для магнитного момента ядра

$$p_m = g\mu_N \sqrt{S(S+1)}. \quad (5.14)$$

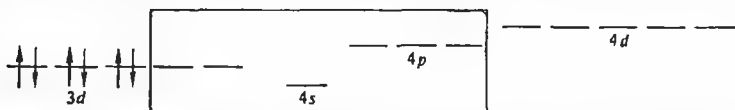
Для частицы (атома, иона, комплекса, свободного радикала), имеющей n неспаренных электронов, (5.13) нетрудно записать в виде

$$p_m = \frac{1}{2} g \mu_B \sqrt{n(n+2)}. \quad (5.15)$$

Поэтому в случаях, когда у частиц отсутствует или не проявляется орбитальный момент импульса электронов, по величине магнитного момента можно непосредственно судить о числе неспаренных электронов. Это имеет существенное значение для изучения структуры ряда комплексов. Например, ион Fe^{2+} в водном растворе, который находится в форме комплексного иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеет магнитный момент 5,25 (в магнетонах Бора). Отсюда по (5.15) находим, что $n=4,34$. Следовательно, число неспаренных электронов равно четырем, что соответствует структуре



в которой вакантные гибридные d^2sp^3 -орбитали образуются за счет $4s$ -, $4p$ - и двух $4d$ -орбиталей. То, что полученное значение не равно точно четырем, связано с учетом орбитального момента импульса электронов. В то же время у аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ магнитный момент отсутствует. Это значит, что все электроны железа — спаренные. Следовательно, шесть электронов центрального атома Fe занимают попарно три $3d$ -орбитали, две $3d$ -орбитали являются вакантными и могут участвовать в образовании вакантных d^2sp^3 -гибридных орбиталей, обеспечивающих взаимодействие с лигандами. Энергетическая диаграмма центрального атома Fe в этом случае изобразится в виде



Частицы, обладающие магнитным моментом, не равным нулю, называют парамагнитными. В отсутствие внешнего магнитного поля они ориентированы хаотично и вещество в целом магнитных свойств не проявляет. Однако в магнитном поле они частично разворачиваются по направлению поля, и в веществе возникает наведенный магнитный момент. Отнесенный к единице объема этот суммарный магнитный момент называется намагниченностью вещества P_m . Основной вклад в намагниченность вносят частицы, обладающие парамагнетизмом электронного происхождения. Вклад парамагнитных ядер в намагниченность ничтожен в силу малой величины маг-

нитных моментов ядер. Описанная намагниченность по физическому смыслу является полным аналогом ориентационной поляризованности вещества в электрическом поле, описанной в предыдущем параграфе. В частности, ее величина связана с магнитным моментом частиц p_m соотношением, аналогичным (5.3):

$$P_m = \frac{\mu N_A}{M_r} \cdot \frac{p_m^2 \mu_0}{3kT}. \quad (5.16)$$

Намагниченность пропорциональна напряженности магнитного поля H . Отношение P_m/H называется *магнитной восприимчивостью вещества* (χ). Относительная магнитная проницаемость вещества μ_r и магнитная восприимчивость связаны между собой соотношением

$$\mu_r = 1 + \chi.$$

Магнитная восприимчивость может быть определена, например, из величины силы, с которой парамагнитный образец втягивается в магнитное поле. Знание магнитной восприимчивости позволяет по (5.16) найти магнитный момент частиц вещества.

У частицы, характеризуемой спиновым квантовым числом S , возможно $2S+1$ независимых ориентаций спина и, следовательно, столько же независимых ориентаций магнитного момента. Энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем равна произведению проекции магнитного момента на направление поля на величину магнитной индукции поля. Поэтому частица, имеющая в отсутствие магнитного поля энергию E , в магнитном поле в зависимости от ориентации спина приобретает энергию от $E + g\mu SB$ до $E - g\mu SB$, где μ — соответствующий магнетон. Иными словами, в магнитном поле энергетический уровень парамагнитной частицы, характеризуемой спиновым числом S , расщепляется на $2S+1$ уровней. Это расщепление называется *эффектом Зеемана*.

Спины электронов, находящихся на одной атомной или молекулярной орбитали, суммируются и взаимно компенсируются. Поэтому валентно-насыщенные частицы не обладают магнитным моментом, обусловленным спином электронов. Тем не менее они взаимодействуют с магнитным полем, хотя и существенно слабее, чем парамагнитные частицы. Это взаимодействие обусловлено действием внешнего магнитного поля на электронные оболочки, т. е. на движущиеся электрические заряды. В результате действия магнитного поля движение электронов искажается, возникает некоторая намагниченность, пропорциональная напряженности приложенного поля и направленная навстречу полю. Тем самым внешнее поле как бы ослабляется. В частности, это приводит к некоторому выталкиванию вещества из магнитного поля, т. е. этим эффектом обусловлен диамагнетизм веществ, построенных из валентно-насыщенных частиц. Естественно, что диамагнетизм присущ и парамагнит-

ным частицам, поскольку они практически всегда наряду с несвязанными электронами имеют и спаренные электроны. Однако в связи с тем, что диамагнитные эффекты существенно слабее парамагнитных, в целом частицы не слишком большого размера, обладающие собственным магнитным моментом электронной природы, проявляют парамагнитные свойства.

ГЛАВА 6

СОСТОЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ ЧАСТИЦ

В трех предыдущих главах были рассмотрены главным образом состояния электронов в атоме или молекуле — атомные и молекулярные орбитали. Речь шла, таким образом, о движении (в квантово-механическом понижении этого термина) электронов относительно ядра или системы ядер. Эти состояния называют *электронными состояниями* атомов и молекул. В этой главе будут рассмотрены состояния, связанные с движением ядер. При этом не будет приниматься во внимание внутренняя структура ядра, т. е. будут рассматриваться ядра как материальные точки.

§ 6.1. Степени свободы многоатомных частиц

Положение материальной точки в пространстве определяется тремя ее координатами. Для задания положения n ядер нужно, следовательно, задать $3n$ координат. Все они могут в некоторых пределах изменяться независимо одна от другой. В этом смысле говорят, что частица, состоящая из n атомов, имеет $3n$ *степеней свободы*. Различают три основные группы степеней свободы многоатомной частицы, связанные с перемещением ядер.

Во-первых, центр масс частицы может перемещаться в пространстве. Это движение называется поступательным движением частицы. Оно в равной мере свойственно атомам и многоатомным частицам. Три координаты, определяющие положение центра масс, соответствуют *поступательным степеням свободы*.

Поскольку ядро рассматривается как материальная точка, не имеет смысла говорить о его ориентации в пространстве. Однако уже система из двух ядер, т. е. любая двухатомная частица, может рассматриваться как ориентированная вдоль прямой, соединяющей ядра (оси частицы). Это же относится к частицам, состоящим из большего числа атомов, расположенных на одной прямой, таким, как молекулы диоксида углерода CO_2 или ацетилена C_2H_2 . Ориентация оси может быть задана с помощью двух угловых переменных, например с помощью углов θ и ϕ в некоторой сферической системе координат. Изменение ориентации происходит в результате враще-

ния частицы. Поэтому координаты, характеризующие ориентацию частицы, соответствуют *вращательным степеням свободы*. Из сказанного следует, что двухатомная или любая линейная многоатомная частица обладает двумя вращательными степенями свободы.

Если у трехатомной частицы или частицы с большим числом атомов ядра не находятся на одной прямой, то ее ориентация описывается с помощью трех координат. Поясним это на примере трехатомной частицы. Три ядра, не находящиеся на одной прямой, образуют треугольник. Ориентация плоскости, в которой расположен этот треугольник, задается двумя угловыми переменными, определяющими направление прямой, перпендикулярной этой плоскости. Кроме того, треугольник может быть повернут на произвольный угол относительно этой прямой. Следовательно, нелинейная многоатомная частица имеет три вращательные степени свободы.

Таким образом, из $3n$ координат, необходимых для описания положения ядер n -атомной частицы, шесть (в случае линейной частицы — пять) определяют положение и ориентацию частицы в пространстве. Остальные координаты определяют взаимное расположение ядер в частице. Их можно задать в системе координат, совершающей поступательное движение и вращение вместе с частицей. Этими координатами определяются расстояния между непосредственно связанными атомами — длины химических связей, углы между несколькими связями, образуемыми одним атомом (валентные углы), и так называемые *торсионные углы*, характеризующие поворот одной части молекулы относительно другой вокруг некоторой связи. Поясним сказанное на нескольких конкретных примерах.

В двухатомной частице взаимное расположение ядер однозначно определяется заданием расстояния между ядрами. Остальные пять координат характеризуют положение центра масс в пространстве и ориентацию оси молекулы.

В трехатомной частице, например в молекуле воды, взаимное расположение ядер может быть охарактеризовано тремя величинами — двумя длинами связей (в случае воды длинами связей $O-H$) и одним углом между связями (для воды — валентным углом при атоме O).

В качестве примера четырехатомной частицы рассмотрим молекулу пероксида водорода H_2O_2 , структурная формула которого может быть представлена в виде $H-O-O-H$ (рис. 36). Из 12 координат, определяющих положение четырех ядер, шесть характеризуют их взаимное положение. Из шести величин, необходимых для описания геометрии молекулы, в качестве трех можно выбрать длины связей (двух связей $O-H$ и одной связи $O-O$), в качестве еще двух — валентные углы при двух атомах O . Последняя, шестая величина должна характеризовать взаимную ориентацию двух связей $O-H$. Это делается с помощью двугранного (торсионного) уг-

ла, образуемого двумя плоскостями, проходящими каждая через оба атома О и один из атомов Н.

Длины связей, валентные и торсионные углы в многоатомных частицах не являются жестко фиксированными, т. е. не обязательно соответствуют в каждый данный момент времени минимальному значению потенциальной энергии молекулы (суммы потенциальной энергии взаимодействия ядер и полной энергии электронов). Полная энергия частицы (за вычетом ее кинетической энергии поступательного движения и вращения как целого) может оказаться

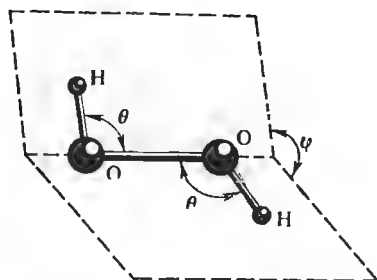


Рис. 36. Строение молекулы H_2O_2 :
 θ — валентные углы; φ — торсионный угол

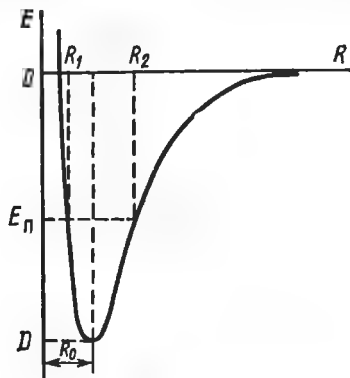


Рис. 37. Пределы колебаний частицы с полной энергией

выше потенциальной энергии в точке минимума кривой потенциальной энергии. Более того, согласно законам квантовой механики, она всегда выше этого значения (см. § 6.2). Например, два ядра, находящиеся на равновесном расстоянии, обладают некоторой кинетической энергией, т. е. совершают движение в сторону от положения равновесия до тех пор, пока в силу возрастания потенциальной энергии она не сравняется с полной энергией, т. е. вся кинетическая энергия не перейдет в потенциальную. После этого ядра начнут двигаться в сторону положения равновесия, причем в силу падения потенциальной энергии их кинетическая энергия начнет возрастать. Сказанное можно пояснить с помощью рис. 37, на котором изображена кривая потенциальной энергии двухатомной частицы или отдельной связи. Видно, что атомы частицы, имеющей полную энергию $E_n > -D$ (D — энергия разрыва связи), могут находиться на любых расстояниях в пределах значений R_1 и R_2 , при которых $U(R_1) = U(R_2) = E$, т. е. совершать колебания с амплитудой $R_2 - R_1$.

Рассмотренное колебание, заключающееся в периодическом изменении длины связи в результате движения ядер вдоль межъядер-

ной оси, является единственно возможным у двухатомной молекулы. Естественно, такой тип колебаний может существовать и у многоатомных частиц. Колебания вдоль линии связи называются *валентными колебаниями*.

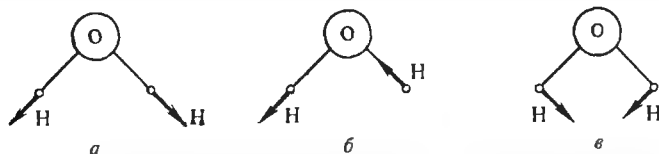


Рис. 38. Колебания молекулы H_2O (для упрощения схемы атомы Н изображены колеблющимися относительно неподвижного атома О):

а — симметричные валентные колебания; *б* — антисимметричные валентные колебания; *в* — деформационные колебания

В трехатомной частице наряду с валентными колебаниями могут совершаться колебания, связанные с периодическим изменением угла между связями. Такие колебания присущи и более сложным молекулам. Они называются *деформационными колебаниями*. На рис. 38 приведены три колебания молекулы воды — два валентных и одно деформационное.

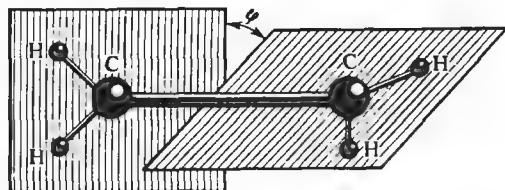


Рис. 39. Крутильные колебания в молекуле этилена

Колебания, связанные с изменением торсионного угла, называются *крутильными колебаниями*. Такое колебание присуще, например, молекуле этилена и представляет собой периодическое отклонение плоскости одной из CH_2 -групп от компланарности с другой CH_2 -группой (рис. 39).

Каждое независимое колебание соответствует одной *колебательной степени свободы*. Линейные молекулы обладают $3n-5$, а нелинейные молекулы $3n-6$ колебательными степенями свободы. Таким образом, у двухатомной молекулы всегда имеется одна колебательная степень свободы, поскольку такая молекула всегда линейна и $3 \cdot 2 - 5 = 1$. У нелинейной трехатомной молекулы, например H_2O , число колебательных степеней свободы равно $3 \cdot 3 - 6 = 3$, а у линейной трехатомной молекулы, например CO_2 , $3 \cdot 3 - 5 = 4$. У мо-

лекулы этилена, построенной из шести атомов, число колебательных степеней свободы уже достигает $3 \cdot 6 - 6 = 12$ (помимо упомянутого крутильного колебания молекуле этилена присущи пять валентных колебаний, соответствующих четырем связям $C-H$ и одной $C=C$, и шесть деформационных, соответствующих четырем валентным углам $H-C=C$ и двум углам $H-C-H$).

§ 6.2. Энергетические уровни многоатомных частиц

Строго говоря, согласно законам квантовой механики энергетические уровни, соответствующие любым видам движения частиц в ограниченном пространстве, дискретны. Однако для поступательного движения расстояния между соседними уровнями ничтожны, и в большинстве случаев дискретность возможных значений энергии поступательного движения может не приниматься во внимание.

Энергию вращения двухатомной (или любой линейной) молекулы можно выразить через момент импульса с помощью уравнения (1.3). Поскольку эта энергия целиком кинетическая, момент импульса, согласно (1.16), записывается в виде

$$|M| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (6.1)$$

где j — целое число. В случае вращения многоатомных частиц число j называют вращательным квантовым числом. Следовательно,

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} j(j+1). \quad (6.2)$$

Важное значение для характеристики системы, содержащей большое число частиц, имеет вопрос о заселенности энергетических уровней (число частиц, находящихся на том или ином энергетическом уровне). Так как значение вероятности нахождения молекулы в разных состояниях различно и падает с увеличением энергии состояния, то высокие уровни, соответствующие большим значениям энергии, могут оказаться практически пустыми.

При комнатной температуре заселено большое число вращательных энергетических уровней. Рассмотрим это на примере молекулы CO_2 . Момент инерции молекулы CO_2

$$I = 2m_O r_{CO}^2 = 2 \frac{16}{6,02 \cdot 10^{26}} (1,16 \cdot 10^{-10})^2 = 7,14 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2,$$

так как центр масс этой молекулы находится на атоме C , а длина связи $C=O$ составляет $1,16 \cdot 10^{-10}$ м. Как следует из распределения Больцмана (1.30), вероятность найти частицу на уровне с энергией E_i (заселенность уровня E_i) достаточно высока, если энергия уровня E_i не выше нескольких единиц kT (при комнатной температуре kT составляет $4,14 \cdot 10^{-21}$ Дж). Подставляя эти значения в (6.2), не-

трудно определить, что энергии kT приблизительно соответствует уровень с $j=22$. Следовательно, достаточно высоко заселены десятки энергетических уровней. В связи с этим для вращательных степеней свободы при комнатной и даже при существенно более низких температурах выполняется, как и для поступательного движения, закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы, т. е. на каждую вращательную степень свободы многоатомной частицы приходится в среднем энергия $1/2 kT$.

Частота вращения молекул зависит от их энергии. Чтобы составить представление о порядке этой величины, можно оценить частоту вращения для молекул с энергией, равной средней энергии вращения. Так как угловая скорость вращения равна

$$\omega = \frac{M}{I} = \frac{h}{2\pi I} \sqrt{j(j+1)} \approx \frac{h}{2hI} \left(j + \frac{1}{2}\right),$$

то для молекулы CO_2 и $j=22$

$$\omega = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 22,5}{6,28 \cdot 7,14 \cdot 10^{-46}} = 3,32 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}.$$

Частота вращения (число оборотов в секунду) соответственно в 2π раз меньше. Проведенная оценка показывает, что частоты вращения небольших молекул являются величинами порядка 10^{12} с^{-1} .

Колебаниям молекул также соответствует дискретный набор состояний и тем самым дискретный набор энергетических уровней. Для строгого решения задачи о колебательных состояниях молекулы нужно знать для каждого колебания функцию $U(R)$, описывающую кривую потенциальной энергии соответствующей химической связи. Однако даже для двухатомной частицы эта функция может быть найдена только путем сложных квантово-механических расчетов и не описывается каким-либо аналитическим выражением.

Для решения многих вопросов достаточно описать только приближающую к минимуму часть кривой, а ее можно аппроксимировать уравнением параболы

$$U = -D + \frac{k}{2} (R - R_0)^2, \quad (6.3)$$

где k — постоянная величина, характеризующая крутизну параболы. При классическом подходе эта величина равна силе, действующей на атомы при отклонении их от равновесного расстояния на единицу длины, и является мерой упругости химической связи.

Квантово-механическое описание системы из двух частиц массой m_1 и m_2 , потенциальная энергия взаимодействия которых находится из уравнения (6.3), приводит к набору состояний, обладающих энергией

$$E = -D + h \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right),$$

где μ — так называемая приведенная масса колеблющихся частиц [см. (1.8)]; ν — колебательное квантовое число, принимающее любые целые неотрицательные значения. Величина

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.4)$$

является частотой колебаний, и, следовательно, выражение для энергии колебаний записывается в виде

$$E_{\text{кол}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (6.5)$$

Значения ν различны для разных связей, но для большинства связей находятся в пределах 10^{13} — 10^{14} с⁻¹ (подробнее см. § 10.3). Нетрудно убедиться, что при комнатной температуре заселенность даже первого возбужденного состояния может быть довольно низкой. Например, для $\nu = 3 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ отношение заселенностей первого возбужденного ($\nu=1$) и основного ($\nu=0$) состояний составляет, согласно (1.34) и (6.5),

$$\frac{\exp(-E_{\text{кол}}^1/kT)}{\exp(-E_{\text{кол}}^0/kT)} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{13}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) = 0,0082.$$

Формула (6.5) дает удовлетворительное совпадение рассчитанных и наблюдаемых значений энергии для невысоких уровней, при которых истинная кривая потенциальной энергии несильно отличается от параболы. В области более высоких значений энергии (рис. 40) уравнение параболы, в особенности ее правая ветвь, даже качественно не соответствует кривой потенциальной энергии. Поэтому для описания высоких энергетических уровней выражение (6.5) совершенно неприменимо. Однако в области не слишком высоких температур в силу чрезвычайно низкой заселенности этих уровней учет их при описании системы несуществен.

Важная особенность квантово-механического решения задачи о колебаниях в параболической потенциальной яме состоит в том, что минимальная энергия колебаний (энергия основного колебательного состояния) превышает на величину $1/2 h\nu$ минимальную потенциальную энергию. Это означает, что, даже находясь в основном состоянии, атомы совершают колебания относительно положения равновесия (нулевые колебания). Для многоатомной частицы, имеющей несколько колебательных степеней свободы, энергия нулевых колебаний

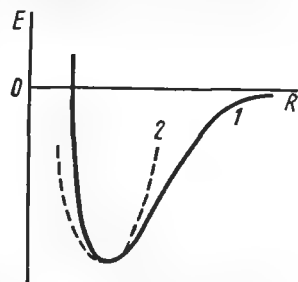


Рис. 40. Потенциальная кривая молекулы (1) и параболы (2), аппроксимирующая область минимума этой кривой

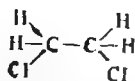
$$E_0 = \frac{1}{2} h \sum_i \nu_i,$$

где суммирование ведется по всем колебательным степеням свободы.

Для энергетических уровней, соответствующих электронно-возбужденным состояниям многоатомных частиц, никаких простых количественных соотношений не существует. Некоторые качественные положения см. в § 10.2.

§ 6.3. Внутреннее вращение и конформации молекул

В сложных молекулах в ряде случаев возможно вращение одной части молекулы относительно другой вокруг простых связей. Рассмотрим этот вопрос на примере молекулы 1,2-дихлорэтана:



В этой молекуле возможно вращение одной CH_2Cl группы относительно другой вокруг простой связи $\text{C}-\text{C}$. Как известно, поворот одной группы относительно другой характеризуется торсионным углом. В качестве такового можно выбрать двугранный угол, образуемый плоскостями, проходящими через оба атома C и один из атомов Cl .

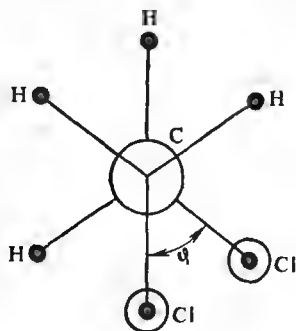


Рис. 41. Молекула дихлорэтана в проекции Ньюмена

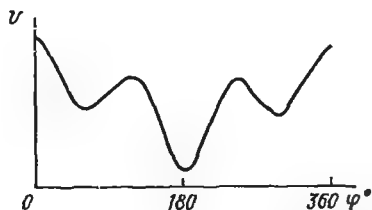


Рис. 42. Энергия молекулы дихлорэтана как функция торсионного угла

При рассмотрении внутреннего вращения молекулу удобно изобразить в проекции Ньюмена (рис. 41); связь $\text{C}-\text{C}$ располагается перпендикулярно плоскости рисунка, а остальные связи проектируются на этой плоскости. Угол между проекциями связей $\text{C}-\text{Cl}$ при

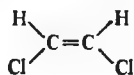
этом будет равен торсионному углу, характеризующему взаимный поворот групп.

В первом приближении энергия молекулы не должна зависеть от величины торсионного угла φ в силу цилиндрической симметрии σ -связи. Однако в этом приближении полностью игнорируется взаимодействие между не связанными непосредственно атомами. Но такое взаимодействие существует, хотя энергия его существенно меньше энергии химической связи. При этом происходит некоторое отталкивание между атомами, тем большее, чем больше размеры атомов. Поэтому в данном случае энергия будет наименьшей, если атомы Cl будут максимально удалены друг от друга, т. е. при $\varphi = 180^\circ$. Двумя другими, несколько менее выгодными, но предпочтительными по сравнению с близлежащими значениями угла φ являются $\varphi = 60^\circ$ и $\varphi = 300^\circ$. При этом также обеспечивается максимальное удаление между любыми парами атомов, связанными с разными атомами C. В целом энергия как функция угла φ изобразится кривой, имеющей три минимума в пределах $\varphi = 0 \div 360^\circ$ и соответственно три максимума, причем самый высокий при $\varphi = 0^\circ$, т. е. при максимальном сближении атомов Cl (рис. 42).

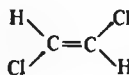
Таким образом, у молекулы 1,2-дихлорэтана имеется три предпочтительных состояния*. Эти состояния, которые отличаются друг от друга только величиной двугранного угла, характеризующего поворот вокруг σ -связи, называются *конформациями*, а молекулы, отличающиеся своими конформациями, называют *конформерами*. Конформацию, в которой выбранные для характеристики поворота атомы (в данном случае атомы Cl) максимально удалены друг от друга, называют *транс-конформацией*. Конформации, характеризующие двугранным углом порядка 60° или 300° , называют *гош-конформациями*.

В рассмотренном примере *транс-конформация* энергетически предпочтительна, т. е. обладает меньшей энергией, чем *гош-конформация*, однако встречаются соединения и с противоположными свойствами.

На первый взгляд может показаться, что соотношение между конформерами сходно с соотношением между геометрическими изомерами, отличающимися взаимным положением атомов относительно двойной связи, например



цис-1,2-дихлорэтилен



транс-1,2-дихлорэтилен

* Два из них идентичны по своей энергии и расстояниям между атомами, но тем не менее не могут быть совмещены никакими поворотами и представляют собой зеркальное отображение один другого, т. е. должны рассматриваться как разные состояния.

Эти два изомера также могут переходить один в другой путем поворота вокруг σ -связи. Однако для этого необходимо разорвать ковалентную π -связь, отсюда и различие между геометрическими изомерами принципиально иное, чем между конформерами.

Если бы вращение одной части молекулы относительно другой не было ничем затруднено, то поворот вокруг σ -связи осуществлялся бы с частотой, характерной для вращения небольших молекул, т. е. порядка 10^{12} с^{-1} . Однако для перехода из одного состояния в другое нужно пройти через промежуточное состояние с повышенной энергией — энергетический барьер. Для этого полная энергия частицы должна быть не ниже, чем энергия, соответствующая вершине барьера. Приблизительно оценить вероятность наличия такой энергии у частицы можно с помощью множителя $e^{-E/kT}$, входящего в формулу Больцмана. Высота барьера, разделяющего конформации, как правило, порядка 0,1 эВ ($1,6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$). Таким образом, доля молекул, обладающих энергией, достаточной для перехода из одной конформации в другую, может быть оценена как

$$\exp\left(-\frac{1,60 \cdot 10^{-20}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) = 0,02.$$

Следовательно, при комнатной температуре (300 К) в каждый данный момент времени порядка сотой части всех молекул способны совершать внутреннее вращение. Так как между молекулами в результате соударений непрерывно происходит перераспределение энергий, то в среднем каждая молекула примерно сотую долю времени совершает внутреннее вращение, а остальное время находится в одной из конформаций. Поэтому частота внутреннего вращения есть величина порядка $10^{12} \cdot 0,01$, т. е. 10^{10} с^{-1} , а скорость перехода одного конформера в другой настолько велика, что они не могут быть разделены на два вещества, т. е. практически всегда имеют дело со смесью конформационных изомеров.

В случае дихлорэтилена для поворота одной части молекулы относительно другой необходимо пройти через промежуточное состояние, в котором p -электронные облака, образующие π -связь, ориентированы перпендикулярно друг другу, т. е. π -связь полностью разорвана. Энергия такого состояния на $\sim 2 \text{ эВ}$ ($3,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) выше, чем энергия исходного состояния. Оценка средней частоты вращения при комнатной температуре дает величину 10^{-23} с . Поскольку она ничтожно мала, вращение практически не происходит. Поэтому *цис*- и *транс*-изомеры можно иметь в виде двух различных веществ, которые переходят одно в другое лишь при подведении к ним достаточно большой энергии (либо путем нагревания, либо в виде квантов света).

Наряду с ковалентными взаимодействиями и координационными связями (см. гл. IV) между атомами и многоатомными частицами существуют нековалентные взаимодействия. Они бывают трех типов: взаимодействия между ионами, между диполями и специфические взаимодействия некоторых частиц, содержащих атомы водорода — так называемые водородные связи.

Говоря о нековалентных взаимодействиях, прежде всего нужно отметить ту большую роль, которую они играют в образовании макроскопического вещества из молекул, атомов и ионов. Именно в результате нековалентных взаимодействий скопления атомов или молекул могут существовать в конденсированном состоянии, в виде жидкостей или твердых тел. Важную роль играют эти взаимодействия в случае полимеров. В частности, за счет нековалентных взаимодействий различные комплексы белков объединяются либо друг с другом, либо с нуклеиновыми кислотами при формировании рибосом, хроматина, вирусов, либо с липидами при образовании липопротеидных мембран. Таким образом, нековалентные взаимодействия лежат в основе образования важнейших биологических структур, и роль их для биологии особенно велика.

§ 7.1. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия

Наиболее распространенным видом взаимодействия, которое происходит между любыми частицами, является взаимодействие между диполями. Различают три основных типа диполь-дипольных взаимодействий. Как уже указывалось (см. гл. I), если два диполя расположены на одной прямой и одинаково ориентированы, то они притягиваются с силой обратно пропорциональной четвертой степени расстояния между ними. Аналогичная сила действует между двумя диполями, расположенными на параллельных прямых, на кратчайшем расстоянии друг от друга (рис. 43). При произвольном взаимном расположении двух диполей наряду с притяжением или отталкиванием осуществляется разворот диполей относительно друг друга, который в конечном итоге приводит к одной из двух рассмотренных наиболее благоприятных ориентаций, соответствующих притяжению диполей. Поэтому между частицами, обладающими постоянными дипольными моментами, осуществляется притяжение за счет так называемого *ориентационного взаимодействия*. При не слишком низких температурах энергия этого взаимодействия мала по сравнению с энергией теплового движения, и полной ориентации не происходит.

Так как диполь создает вокруг себя электрическое поле, он может индуцировать момент диполя у другой, не обладающей моментом диполя частицы или индуцировать дополнительный момент ди-

поля у полярной частицы. При этом индуцированный момент диполя будет направлен вдоль поля, создаваемого диполем. Например, если частица находится на оси диполя, то наведенный момент диполя тоже будет направлен по оси диполя (рис. 44). Для этого случая нетрудно определить энергию взаимодействия. Действительно, напряженность поля, создаваемого диполем вдоль его оси на достаточном удалении от диполя, может быть определена по уравнению (1.21), откуда наведенный момент диполя в соответствии с (5.1)

$$(p_e)_{\text{нав}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_e a}{r^3}.$$

Подставляя это выражение в формулу (1.27) для энергии взаимодействия диполей, получаем для энергии взаимодействия постоянного и наведенного диполей

$$E = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{8p_e^2 a}{r^6}.$$

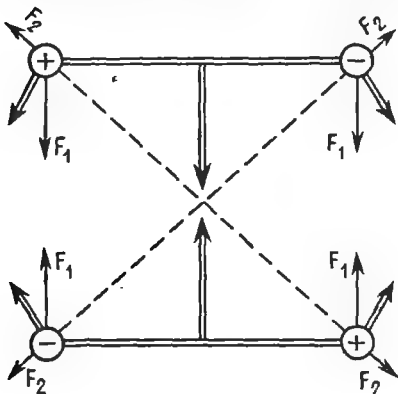


Рис. 43. Взаимодействие двух параллельно ориентированных диполей: тонкими стрелками изображены силы притяжения (F_1) и силы отталкивания (F_2) между зарядами; двойными стрелками изображены результирующие силы, действующие на заряды и диполи в целом

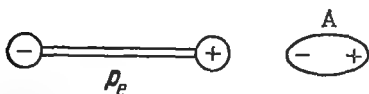


Рис. 44. Постоянный диполь p_e и индуцированный им диполь у неполярной частицы А

Такое взаимодействие называется *индукционным взаимодействием*. Энергия индукционного взаимодействия убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами. Характер этой зависимости сохраняется и в случае, если момент диполя наводится у частицы, находящейся вне оси постоянного диполя, хотя в этом случае ее поляризация будет меньше. Учет всевозможных взаимных ориентаций постоянно-

го и наведенного диполей приводит к выражению для средней энергии индукционного взаимодействия в виде

$$E = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2p_e^2 a}{r^6}. \quad (7.1)$$

Выражение для энергии ориентационного взаимодействия получается из (7.1), если заменить a на ориентационную поляризуемость $p_e^2/3kT$ (см. § 5.3):

$$E = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2p_{e1}^2 p_{e2}^2}{3kT} \frac{1}{r^6}. \quad (7.2)$$

Два рассмотренных типа взаимодействия предполагают наличие постоянного момента диполя хотя бы у одной из взаимодействующих частиц. На самом же деле диполь-дипольные взаимодействия осуществляются между любыми частицами, в том числе и не обладающими постоянным моментом диполя. Это качественно можно понять, если вспомнить, что каждый атом лишен момента диполя лишь в среднем, поскольку средняя координата электрона на атомной орбитали совпадает с координатой ядра. В каждый же отдельный момент времени заряд электронов и заряд ядра разделены, т. е. атом обладает некоторым мгновенным, или, как принято говорить, виртуальным, диполем. Взаимодействие виртуальных диполей подчиняется тем же законам, что и взаимодействие постоянных и наведенных диполей, и приводит к взаимодействию, энергия которого отрицательна и на достаточно больших расстояниях обратно пропорциональна шестой степени расстояния между частицами. Взаимодействие, обусловленное виртуальными диполями, называется *дисперсионным взаимодействием*. По энергии дисперсионное взаимодействие, как правило, превосходит как ориентационное, так и значительно более слабое индукционное взаимодействие.

Таблица 16. Вычисленные величины $\alpha = Er^6$ для ориентационного ($\alpha_{ор}$), индукционного ($\alpha_{инд}$) и дисперсионного ($\alpha_{дисп}$) взаимодействий (Дж·м⁶)

Молекула	Момент диполя 10 ³⁰ , Кл·м	$\alpha_{ор} \cdot 10^{78}$	$\alpha_{инд} \cdot 10^{78}$	$\alpha_{дисп} \cdot 10^{78}$
H ₂	0	0	0	1,32
CO	0,40	0,00034	0,0057	6,75
HCl	3,44	1,86	0,54	10,5
H ₂ O	6,14	18,6	4,8	3,35
SO ₂	5,57	12,8	10,5	30,9

В совокупности все три вида диполь-дипольных взаимодействий объединяют под названием *ван-дер-ваальсовы взаимодействия*. Общее выражение для зависимости энергии ванд-дер-ваальсова взаимодействия от расстояния имеют вид

$$E = -(\alpha/r^6). \quad (7.3)$$

Не зависящая от расстояния величина α может быть принята как количественная характеристика ван-дер-ваальсова притяжения. В качестве иллюстрации в табл. 16 приведены величины, соответствующие отдельным компонентам взаимодействия для молекул различной полярности. Видно, что у малополярных молекул основной вклад вносится дисперсионным взаимодействием. У молекул, обладающих значительным постоянным моментом диполя, вклад дисперсионного и ориентационного взаимодействий соизмерим, причем последнее может в отдельных случаях быть преобладающим. В обоих

случаях вклад индукционного взаимодействия невелик по сравнению с двумя другими видами взаимодействий.

На близких расстояниях наряду с силами ван-дер-ваальсова притяжения действуют силы ван-дер-ваальсова отталкивания между одноименно заряженными электронными оболочками атомов. В результате этого две частицы сближаются лишь до определенного минимального расстояния, отвечающего равенству сил притяжения и отталкивания, т. е. минимуму энергии взаимодействия. Приближенно зависимость энергии ван-дер-ваальсова отталкивания от расстояния можно записать в виде степенной функции с показателем степени, существенно большим чем 6. Широко используемым приближением является выражение для энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в форме так называемого *потенциала Леннарда—Джонса*:

$$E = -\frac{\alpha}{r^6} + \frac{\beta}{r^{12}}, \quad (7.4)$$

где первый член описывает энергию притяжения, а второй — энергию отталкивания. Эта функция имеет минимум для значения r , при котором производная dE/dr обращается в нуль:

$$\frac{dE}{dr} = \frac{6\alpha}{r^7} - \frac{12\beta}{r^{13}} = 0,$$

откуда равновесное расстояние

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2\beta}{\alpha}}. \quad (7.5)$$

Подставляя это значение в выражение для потенциала Леннарда—Джонса и заменяя в полученном выражении β через α и r_0 , получаем для энергии в точке минимума

$$E = -\alpha \frac{\alpha}{2\beta} + \beta \left(\frac{\alpha}{2\beta} \right)^2 = -\frac{\alpha^2}{4\beta} = -\frac{\alpha}{2r_0^6}. \quad (7.6)$$

Эта величина является количественной характеристикой энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия, так как в жидкости и твердом теле в среднем частицы находятся на расстояниях, близких к равновесным. На рис. 45 приведена кривая потенциальной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия, рассчитанная по (7.4) для молекулы азота.

В качестве примера оценим энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия в воде. Плотность воды равна 1000 кг/м^3 ; на 1 моль воды приходится объем, равный $0,018/1000$, т. е. $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, а на одну молекулу H_2O — $1,8 \cdot 10^{-5}/6,02 \cdot 10^{23} = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$, т. е. кубик с ребром, равным $3,11 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Если принять эту величину за среднее расстояние между молекулами, то по (7.6) получим, что

$$E = -\frac{26,8 \cdot 10^{-78}}{2,3,11^6 \cdot 10^{-60}} = -1,48 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = -0,09 \text{ эВ}.$$

При значениях $r < r_0$ энергия столь резко возрастает с уменьшением расстояния, что практически можно считать, что частица ограничена некоторой поверхностью, не проницаемой для других атомов или многоатомных частиц. С некоторой точностью можно вокруг каждого ядра описать сферу, соответствующую равенству сил притяжения и отталкивания. Радиус этой сферы называют ван-дер-ваальсовым радиусом атома, а сами атомы можно промоделировать в определенном масштабе шариком соответствующего диаметра. Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов Н и Cl равны, например, соответственно 0,12 и 0,18 нм.

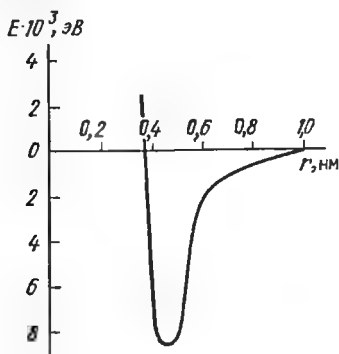


Рис. 45. Зависимость энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от расстояния для молекулы N_2

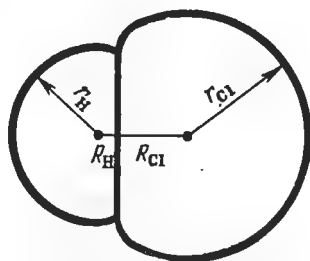


Рис. 46. Разрез модели молекулы HCl:

r_H, r_{Cl} — ван-дер-ваальсовы радиусы; R_H, R_{Cl} — ковалентные радиусы H и Cl

На таком моделировании атомов основано построение атомных моделей, из которых можно собирать модели молекул. При этом, однако, нужно учесть, что ван-дер-ваальсовы радиусы соответствуют сближению атомов, не образующих химической связи. При образовании ковалентной связи атомы сближаются на значительно меньшее расстояние. Например, длина связи в молекуле HCl равна 0,172 нм при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 0,30 нм. Оказывается, что с хорошей точностью каждому атому можно приписать ковалентный радиус, причем при образовании химической связи между атомами длина связи будет равна сумме их ковалентных радиусов. В табл. 17 приведены ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы некоторых атомов.

Если сделать на сфере, моделирующей атом, срез на расстоянии от центра, равном в принятом масштабе ковалентному радиусу, то,

складывая между собой два атома со срезами, можно получить модель молекулы, в которой околнурена ее поверхность, т. е. область равенства сил ван-дер-ваальсова притяжения и отталкивания. На рис. 46 показан разрез модели молекулы HCl.

Для двух- и многоковалентных атомов можно сделать несколько срезов, так чтобы прямые, перпендикулярные плоскости срезов, находились под углами, соответствующими углам между связями. Поскольку длины простых и кратных связей различны, им

Таблица 17. Значения ковалентных* и ван-дер-ваальсовых радиусов некоторых атомов

Элемент	Ковалентный радиус, нм	Ван-дер-ваальсов радиус, нм	Элемент	Ковалентный радиус, нм	Ван-дер-ваальсов радиус, нм
H	0,028	0,12	S	0,103	0,18
F	0,071	0,14	N	0,073	0,15
Cl	0,099	0,18	P	0,110	0,19
Br	0,114	0,20	C	0,077	0,17
I	0,133	0,22	Si	0,118	0,20
O	0,074	0,14			

* При образовании одинарных связей.

соответствуют разные ковалентные радиусы; кроме того, от типа образуемых связей зависят и углы между связями. Поэтому приходится для одного и того же атома делать несколько разных

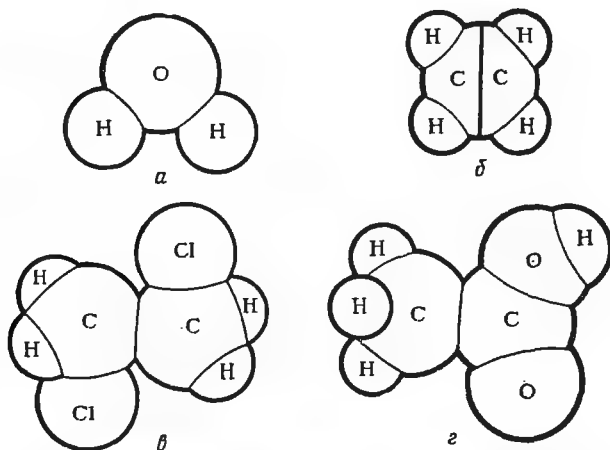


Рис. 47. Молекулярные модели молекулы воды (а), этилена (б), дихлорэтана (в) и уксусной кислоты (г)

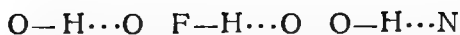
моделей. Например, для тетраэдрического атома делается сфера с четырьмя срезами на одинаковом расстоянии от центра атома, соответствующем ковалентному радиусу атома С, образующему простые связи. Для атома С, образующего одну двойную связь, делается три среза под углом 120° , причем один из них на более близком расстоянии от центра, чем два других, поскольку двойная связь несколько короче одинарных связей. Обычно шарики соединяют цилиндрическими штырями, причем число штырей соответствует кратности связи. При этом для одинарной связи сохраняется возможность вращения вокруг единственного штыря, соединяющего модели атомов. Для кратных связей вращение невозможно, так как соответствующие модели атомов соединяются двумя или тремя штырями. Таким образом, моделируется способность молекул к вращению вокруг одинарных связей и запрещается возможность вращения вокруг кратных связей в соответствии с реальными характеристиками этих связей. При этом для удобства разные атомы раскрашиваются разными цветами: углерод — черный, водород — белый, кислород — красный, азот — синий и т. д. Такие модели очень удобны для анализа строения сложных молекул, в частности для выявления возможных конформаций. На рис. 47 представлены модели некоторых простейших молекул.

§ 7.2. Водородная связь

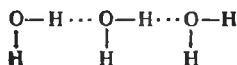
Наряду с универсальными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями существуют более специфические взаимодействия, отражающие некоторые особые черты строения взаимодействующих молекул. Среди них особо важное значение для биологических систем имеют так называемые водородные связи. Строгое обоснование причин образования водородной связи требует сложного квантово-механического рассмотрения и не может быть дано в рамках настоящего курса. Поэтому здесь будут описаны выявленные экспериментально условия, при которых образуется эта связь, и приведено лишь качественное пояснение ее природы.

Водородная связь образуется, с одной стороны, атомом водорода, связанным с каким-либо значительно более электроотрицательным элементом второго или (менее вероятно) третьего периода системы элементов, наиболее часто с атомами N, O и F и, с другой стороны, атомом второго периода системы элементов, имеющим неподеленную пару электронов. Эта связь значительно слабее ковалентной, в которой принимает участие тот же атом водорода; сближение атома водорода с донором неподеленной пары электронов происходит в меньшей степени, чем при образовании ковалентной связи.

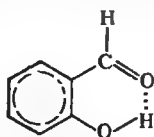
Обычно водородную связь обозначают пунктиром или точками, например:



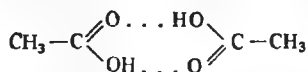
Чтобы понять природу водородной связи, следует вспомнить, что протон, имеющий свободную 1s-орбиталь, может взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с неподеленной парой электронов с образованием ковалентной связи. Атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом, в силу оттягивания электронного облака σ -связи его партнером можно рассматривать как частично лишенный своего электрона, т. е. частично ионизированный. В результате этого и возникает некоторое не столь сильное, как в случае свободного протона, но все же вполне ощутимое взаимодействие связанного с электроотрицательным элементом протона с неподеленной парой электронов второго атома. Энергия водородной связи для разных соединений имеет порядок величины 0,1—0,35 эВ и, как правило, заметно превышает энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Важнейшим представителем молекул, способных к образованию водородных связей, являются молекулы воды. Фактически в воде не существует свободных молекул H_2O , а имеются ассоциаты, образованные несколькими молекулами, например



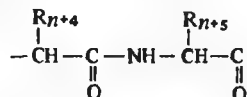
В достаточно больших молекулах водородные связи могут образовываться в пределах одной молекулы между отдельными ее частями. В качестве примера молекулы с *внутримолекулярной водородной связью* можно привести молекулу салицилового альдегида



Ряд соединений существует частично в ассоциированном состоянии даже в парах. Классическим примером могут служить димеры карбоновых кислот, например уксусной кислоты, которые при не слишком низких давлениях существуют в парах уксусной кислоты:

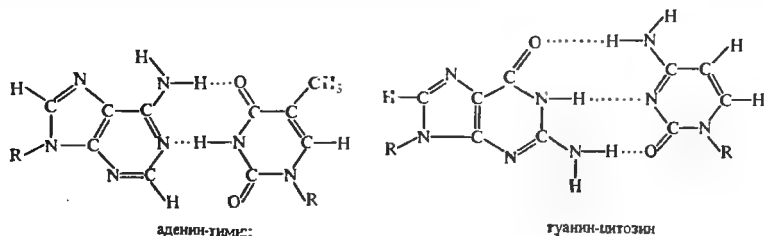


Водородные связи имеют огромное значение для организации пространственной структуры белков и нуклеиновых кислот. Как известно, белки представляют собой полимеры, построенные из α -аминокислот, соединенных пептидной связью:



полипептидная цепь может свернуться в спираль, в которой СО-группа каждого n -го аминокислотного остатка образует внутримолекулярную водородную связь с NH-группой $(n+4)$ -го остатка. Схема фрагмента такой спирали изображена на рис. 48.

Известно также, что две полимерные цепочки дезоксирибонуклеиновой кислоты могут образовать двойную спираль, если входящие в структуру каждого звена полимерной цепи гетероциклические основания — аденин, гуанин, цитозин и тимин — чередуются таким образом, что тимину в одной цепи соответствует аденин в другой, и цитозину в одной цепи соответствует гуанин в другой. Важную роль при этом играют водородные связи, которые образуются между этими парами оснований. Образование водородных связей между тимином и аденином, гуанином и цитозином можно представить следующим образом:



R — полимерный остов ДНК.

§ 7.3. Взаимодействие ионов

Среди различных видов нековалентных взаимодействий наибольшими значениями энергии взаимодействия характеризуются электростатические взаимодействия между ионами. По (1.19) нетрудно подсчитать, что на расстоянии 0,2 нм энергия взаимодействия однозарядных ионов

$$|E| = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,2 \cdot 10^{-9}} = 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 7,2 \text{ эВ}.$$

Таким образом, энергия взаимодействия между ионами на близких расстояниях есть величина того же порядка, что и энергия ковалентной связи. Основываясь на этом, часто говорят, что между разноименно заряженными ионами существует *ионная связь*. Причем в отличие от ковалентной образование ионной связи не означает, что каждый из этих ионов не может образовывать еще несколько ионных связей. Например, атом Cl, связанный ковалентно с атомом H в молекуле HCl, не способен к образованию еще одной ковалентной связи. Если же между ионом Cl⁻ и ионом K⁺ возникает ионная связь, то ион Cl⁻ сохраняет способность взаимодействовать еще с несколькими ионами K⁺, и предельное число ионов калия вокруг иона Cl⁻ определяется в первую очередь чисто пространственными факторами — вокруг одного Cl⁻ не может разместиться более шести ионов калия. Так, в твердом хлориде калия не существует никаких молекул KCl, а только ионы K⁺, каждый из которых

окружен шестью ионами Cl^- , и ионы Cl^- , окруженные шестью ионами K^+ ; возникает ионная кристаллическая решетка.

На близких расстояниях между ионами действуют также силы ван-дер-ваальсова отталкивания, которые, как и в случае незаряженных частиц, резко возрастают с уменьшением расстояния. Поэтому ионы сближаются до некоторого расстояния, соответствующего равенству сил кулоновского притяжения и ван-дер-ваальсова отталкивания.

В растворах электролитов важную роль играют взаимодействия ионов с диполями молекул растворителя — ион-дипольные взаимодействия. По энергии они занимают промежуточное положение между сильными ионными взаимодействиями и слабыми диполь-дипольными взаимодействиями. Если молекулы растворителя полярны, т. е. обладают постоянным моментом диполя, то они ориентируются в поле иона и притягиваются к нему. Электрическое поле вблизи иона характеризуется огромными значениями напряженности поля. Нетрудно подсчитать по (1.20), что на расстоянии 0,2 нм от однозарядного иона напряженность создаваемого им поля

$$\mathcal{E} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} (2 \cdot 10^{-10})^2} = 3,6 \cdot 10^{10} \text{ В/м.}$$

Такое поле образовалось бы между двумя пластинами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга при разности потенциалов (напряжении) 360 млн. В. Ориентированные вокруг иона молекулы растворителя образуют так называемую *сольватную оболочку*. В воде ион окружен сольватной оболочкой из молекул воды. В этом случае говорят, что ион окружает *гидратная оболочка*. Сольватные оболочки могут образовываться и в неполярных растворителях в результате того, что в поле иона у молекул растворителя возникает наведенный момент диполя.

Следует отметить, что в ряде случаев взаимодействие ионов с сольватной оболочкой не ограничивается прямыми электростатическими взаимодействиями ион—диполь. Сольватация может происходить и за счет специфических донорно-акцепторных взаимодействий ионов с молекулами растворителя. Во многих случаях сольватированный ион можно рассматривать как комплексный ион с молекулами растворителя во внутренней сфере.

Образование сольватных оболочек вокруг ионов в растворах существенно ослабляет взаимодействия между ионами в жидкости. Количественной мерой этого ослабления является диэлектрическая постоянная растворителя. В некоторых растворителях она очень велика. Например, диэлектрическая постоянная воды равна 80, поэтому в воде могут существовать разделенные ионы, т. е. происходит электролитическая диссоциация соединений с ионной связью.

Говоря о строении какой-то системы, обычно имеют в виду некоторую относительно устойчивую пространственную ее конфигурацию, т. е. взаимное расположение образующих ее частиц, обусловленное существующими между ними связями вследствие присущих этим частицам сил взаимодействия*. Однако даже в химических микросистемах говорить о жесткой пространственной структуре не приходится. Уже в атомах мы сталкиваемся с делокализацией электронов. В простых молекулах наряду с делокализацией электронов, приводящей к образованию химических связей, имеет место и делокализация атомных ядер в результате колебаний, в сложных молекулах к этому добавляется взаимное вращение одних частей молекулы относительно других, приводящее к образованию множества конформаций. Последнее особенно явно представлено в молекулах полимеров, с чем связаны многие их фундаментальные свойства. Чем сложнее система (чем больше число образующих ее частиц), тем больше многообразие возможных состояний, в которых она может находиться при возбуждении, т. е. при получении энергии. Наиболее упорядоченную структуру система имеет в основном состоянии, т. е. в состоянии с минимально возможной энергией. Чем выше энергия возбуждения, представляющая собой энергию относительного движения составляющих систему частиц, тем больше относительные перемещения этих частиц (если движение можно рассматривать классически) или их делокализация (если движение имеет квантовый характер). Возбужденные молекулы подвержены разного рода колебаниям и внутренним вращениям одних фрагментов относительно других, а при достаточно высоких энергиях химические связи разрываются, и система приобретает качественно иной структурный облик. Роль вышеуказанных структуроопределяющих факторов неизмеримо возрастает для макроскопических систем.

Главные особенности строения макроскопических систем связаны прежде всего с тем, что эти системы образованы из огромного множества частиц со своей внутренней структурой, а между этими частицами, в свою очередь, действуют определенные силы (например, нековалентные взаимодействия, рассмотренные в гл. 7). Такая структурная иерархия обуславливает своеобразие возбужденных состояний этих систем, так как наряду с внутренними состояниями отдельных частиц существуют относительные движения этих частиц, интенсивность и характер которых и определяют строение макроскопической системы в целом. В зависимости

* В некоторых случаях определенное влияние на строение систем оказывают внешние поля; например, электрическое поле растягивает и ориентирует полярные молекулы (см. гл. 5).

от соотношения кинетической энергии молекул (или других частиц, образующих вещество) и потенциальной энергии межмолекулярного (межчастичного) взаимодействия возможные состояния вещества разделяются на три качественно различные группы, называемые *агрегатными состояниями* вещества — твердое, жидкое и газообразное*, структурные особенности которых рассмотрены в этой главе. Здесь же изучаются специфические черты строения систем, состоящих из частиц разных сортов — растворов, а также особого класса высокомолекулярных соединений — полимеров.

§ 8.1. Газы

Простейшей по своему строению макроскопической системой является газ. Газ может существовать только в некотором замкнутом пространстве, стенки которого ограничивают распределение частиц — молекул или атомов — газа в окружающей среде**. Если объем, приходящийся на одну частицу, достаточно велик, т. е. давление газа достаточно низко, то можно считать, что частицы взаимодействуют друг с другом только в момент соударения и что они настолько малы, что могут рассматриваться как точки. В этом случае газ называют *идеальным*. Из этих допущений методами статистической физики выводится уравнение для зависимости между давлением газа p , его абсолютной температурой и занимаемым им объемом (1.28). Сначала эта зависимость была найдена опытным путем и получила название уравнение Клапейрона—Менделеева, которое принято записывать в виде

$$pV = RT, \quad (8.1)$$

где V — объем 1 моль (*молярный объем*) газа; R — *универсальная газовая постоянная*, равная 8,314 Дж/(К·моль). Запишем уравнение (1.28) для 1 моль газа и сравним его с (8.1); как видно, универсальная газовая постоянная и постоянная Больцмана связаны между собой соотношением $R = N_A k$.

По мере уменьшения молярного объема газа оба допущения, положенные в основу представления об идеальном газе, становятся все менее верными. Для описания газа в более широком диапазоне давлений Ван-дер-Ваальсом было предложено уравнение, носящее его имя. В *уравнении Ван-дер-Ваальса* учитывается, во-первых, что молекулы газа занимают некоторый конечный объем и в уравнение (8.1) вместо молярного объема вводится свободный от молекул

* Можно выделить и четвертое состояние вещества — *плазму*, представляющую собой сильно ионизованный газ, состоящий из ионов и свободных электронов.

** Таким образом, стенки сосуда представляют собой для частиц газа трехмерную бесконечно глубокую потенциальную яму. Роль внешнего поля, удерживающего молекулы газа, может играть и достаточно сильное гравитационное поле, создаваемое телами астрономических размеров. Благодаря этому существуют атмосферы у планет с достаточно большой массой.

объем $V-b$ (где b — объем N_A молекул газа); во-вторых, между молекулами газа имеет место притяжение, которое создает некоторое дополнительное давление на газ сверх давления, оказываемого стенками сосуда. Предполагается, что это дополнительное давление обратно пропорционально квадрату молярного объема газа. Поэтому вместо давления в (8.1) вводится сумма внешнего давления p и внутреннего давления a/V^2 , где a — постоянная, характеризующая взаимодействие молекул. В итоге уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (8.2)$$

Это уравнение является приближенным в силу приближенного характера положенных в его основу допущений. Последнее можно видеть, если связать параметры a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса с реальными силами притяжения и отталкивания, действующими между молекулами (см. гл. 7). Ясно, что представление об объеме молекулы как о некоторой постоянной величине приближенно. Существует область расстояний, соответствующая отталкиванию электронных оболочек, однако по мере увеличения энергии молекул повышается вероятность проникновения одной молекулы при соударении в сферу отталкивания другой, что эквивалентно некоторому уменьшению «размера» молекулы. Ван-дер-ваальсовы силы убывают обратно пропорционально седьмой степени расстояния*. Между тем в уравнении Ван-дер-Ваальса предполагается, что они убывают обратно пропорционально шестой степени (изменение объема происходит пропорционально третьей степени изменения линейных размеров системы, следовательно, квадрат объема изменяется пропорционально шестой степени изменения линейных размеров, в частности расстояний между частицами). Однако как полуквантовое уравнение оно позволяет не только правильно учесть многие свойства реального газа, но даже качественно описать переход газа в жидкое состояние. Соответствующее рассмотрение можно найти в курсах молекулярной физики.

§ 8.2. Жидкости

По мере уменьшения температуры кинетическая энергия поступательного движения молекул газа уменьшается и при некоторой температуре она уже не в состоянии преодолеть силы межмолекулярных нековалентных взаимодействий; молекулы собираются вместе, образуя жидкость. Если между частицами жидкости действуют только ван-дер-ваальсовы силы, которые в некотором грубом приближении можно рассматривать как ненаправленные, то взаимное расположение молекул не играет существенной роли, и они со-

* Это следует из применения (1.26) к (7.3).

храняют возможность перемещения относительно друг друга, что является основной характеристикой жидкого состояния. Если между молекулами жидкости могут образовываться водородные связи, то некоторое число молекул оказывается объединенным в ассоциаты, в пределах которых молекулы определенным образом ориентированы. Однако размеры этих ассоциатов, как правило, невелики, и они могут достаточно свободно перемещаться один относительно другого. Отдельные молекулы могут сравнительно легко выходить из состава одного ассоциата и переходить в другой. Таким образом, основная характеристика жидкости, а именно способность ее молекул перемещаться относительно друг друга без отрыва от основной массы вещества, сохраняется и в этом случае.

Некоторой полуколичественной мерой сил нековалентного взаимодействия между молекулами жидкости может служить ее температура кипения. Следует подчеркнуть, что эта величина является константой только при определенном давлении. Дело в том, что если над жидкостью имеется свободное пространство, то некоторая часть молекул может отрываться от основной массы жидкости и переходить в газообразное состояние — пар. Наоборот, молекулы пара, ударяясь о поверхность жидкости, могут захватываться основной массой жидкости, т. е., как принято говорить, переходят из газовой в жидкую фазу. Если пространство над жидкостью замкнуто, то концентрация молекул в газовой фазе будет расти, вместе с ней будет расти число ударов молекул газа о поверхность жидкости и, тем самым, возрастет и число молекул, возвращающихся в жидкую фазу. В конце концов оба процесса уравновесят друг друга, т. е. число молекул, покидающих в единицу времени жидкую фазу, станет равным числу молекул, возвращающихся за то же время в жидкую фазу. Над жидкостью установится определенное равновесное давление пара этой жидкости. Чем выше температура жидкости, тем легче молекулы покидают жидкую фазу, тем более высоким является равновесное давление пара над жидкостью. Когда это равновесное давление становится равным внешнему давлению, жидкость закипает. Таким образом, температура кипения есть температура, при которой давление пара над жидкостью равно внешнему давлению. Тем самым температура кипения зависит от внешнего давления, причем она тем ниже, чем ниже внешнее давление. Как правило, если это специально не оговорено, температуры кипения приводят для давления $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 0,1 \text{ МПа}^*$, т. е. для атмосферного давления.

Чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем выше температура кипения. Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий возрастает с увеличением размеров частиц. Поэтому в гомологическом ряду органических соединений температура кипения растет с ростом молекулярной массы веществ. В качестве примера

* МПа — мегапаскаль, равен 10^6 Па .

в табл. 18 приведены температуры кипения для первых семи членов гомологического ряда предельных углеводородов с неразветвленной цепью. Видно закономерное нарастание температуры кипения по мере увеличения числа углеродных атомов.

В табл. 18 приведены также температуры кипения ряда соединений с близкой молекулярной массой, но отличающихся по своей химической природе и тем самым по характеру нековалентных взаимодействий между молекулами. Видно, что самые низкие температуры кипения у веществ, молекулы которых неполярны, — пропана и пропилена. Это и понятно, если учесть, что в них действуют лишь дисперсионные силы. Заметно выше температуры кипения метилхлорида и диметилового эфира, так как их молекулы полярные, обладающие постоянным дипольным моментом, а между ними в дополнение к дисперсионным силам действуют силы, обусловленные индукционным и ориентационным взаимодействием. Еще существенно выше температуры кипения у аминов, этилового спирта и муравьиной кислоты, молекулы которых способны образовывать водородные связи. Уместно в этой связи упомянуть воду, температура кипения которой 100°C, притом, что температура кипения близкого к ней по молекулярной массе неполярного метана — 162°C

Таблица 18. Температуры кипения некоторых соединений

Соединение	Молекулярная масса	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	Соединение	Молекулярная масса	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$
Метан	16	—162	C_3H_6	42	—48
Этан	30	—89	CH_3Cl	50,5	—24
Пропан	44	—42	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	46	—25
Бутан	58	—0,5	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	45	+7
Пентан	72	36	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	45	+17
Гексан	86	69	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	+78
Гептан	100	98	HCOOH	48	+100

Строение вещества в жидком агрегатном состоянии является промежуточным между строением газа, в котором частицы распределены в пространстве случайным образом, и твердого кристаллического вещества, в котором расположение частиц строго упорядочено. В расположении частиц жидкости наблюдается сложное сочетание элементов порядка и беспорядка. В отличие от газа в жидкости имеется так называемый ближний порядок, т. е. каждая частица окружена одинаковым числом ближайших соседних частиц — это число называется координационным числом. Наличие ближнего порядка в некоторой мере роднит строение жидкостей со строением кристаллов (см. § 8.3). Однако в отличие от кристаллов, в которых частицы совершают колебания около строго фиксированных положений, частицы жидкости способны к перемещению.

Одни молекулы жидкости относительно других перемещаются не совсем свободно. Это связано отчасти с тем, что для перемещения какой-либо молекулы нужно наличие свободного объема, для образования которого следует переместить ряд соседних молекул. Кроме того, даже если между молекулами действуют только вандер-ваальсовы силы, различные взаимные ориентации соседних молекул далеко неравнозначны. Нетрудно, например, представить, что двум плоским молекулам бензола выгоднее всего располагаться параллельно своим плоскостями, так как это обеспечивает наибольшее ван-дер-ваальсово притяжение. Перемещение одной молекулы относительно другой связано с выходом из некоторого временно занятого этой молекулой «удобного» положения и переходом в другое через некоторые промежуточные не столь выгодные положения (т. е. связано с преодолением определенного энергетического барьера).

Количественной характеристикой подвижности молекул жидкости служит вязкость жидкости. Рассмотрим течение жидкости вдоль некоторой цилиндрической трубки. Оказывается, что при этом разные слои жидкости движутся с разной скоростью. Вблизи стенки трубки в результате сильных нековалентных взаимодействий молекул жидкости с молекулами, образующими стенку, скорость движения равна нулю. В центре трубки, т. е. на оси цилиндра, скорость максимальна. Тем самым скорость изменяется вдоль радиуса трубки. Это изменение можно охарактеризовать, как всякое изменение, величиной производной от скорости по расстоянию до оси цилиндра, т. е. градиентом скорости dv/dr . Согласно закону Ньютона для вязкости сила, действующая между перемещающимися слоями жидкости в расчете на единицу поверхности, пропорциональна градиенту скорости:

$$F/S = \eta (dv/dr).$$

Коэффициент пропорциональности η называется *вязкостью* жидкости. В СИ единицей измерения вязкости является Па·с. В области применимости закона Ньютона вязкость не зависит от градиента скорости.

Таким образом, чем выше вязкость, тем менее подвижна жидкость. Вязкость жидкости проявляется и в сопротивлении перемещению твердых тел относительно жидкости. При движении твердого тела в жидкости на него действует сила вязкого трения, пропорциональная скорости перемещения твердого тела. Коэффициент пропорциональности называют *коэффициентом поступательного трения* f . Таким образом,

$$F = fv. \quad (8.3)$$

Этот коэффициент существенно зависит от формы перемещающегося тела. Для тела сферической формы радиусом r по закону Стокса он равен

$$f = 6\pi\eta r. \quad (8.4)$$

§ 8.3. Твердое тело. Кристаллы

Понижение температуры жидкости приводит в конце концов к переходу ее в твердое состояние. В некоторых случаях, особенно при охлаждении жидкости, состоящей из полимерных молекул, переходу в твердое состояние предшествует столь сильное увеличение вязкости, что затвердевание происходит постепенно, без упорядочения структуры. Типичным примером является затвердевание стекла, которое представляет собой смесь солей полимерной кремниевой кислоты. Молекулы как бы застывают в тех положениях, при которых их застало понижение температуры. Такие застывшие жидкости квалифицируют как *аморфные* твердые тела.

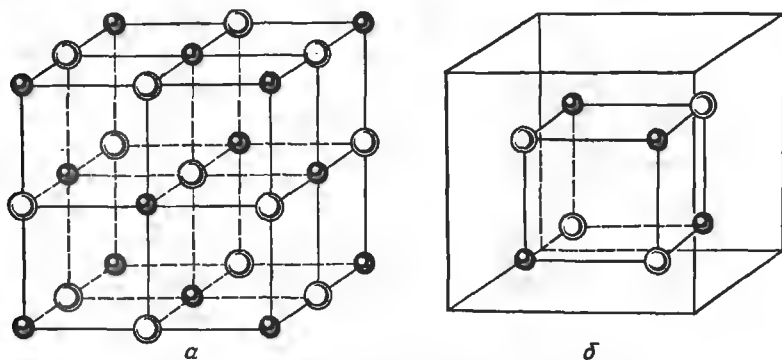


Рис. 49. Кристаллическая структура NaCl:

a — элементарная ячейка с ионами Na^+ в вершинах и центрах граней куба; *b* — элементарная ячейка, в которой узлы решетки смещены вдоль диагонали куба (*a*) на четверть ее длины

Если молекулы не слишком большого размера, то, как правило, в момент затвердевания они успевают принять оптимальную ориентацию относительно своих ближайших соседей. Поскольку речь идет о скоплении большого числа одинаковых частиц, оптимальная ориентация их одинакова, и поэтому возникает периодическая структура — *кристалл*.

В пределах правильно сформированного кристалла пространство можно разбить на систему идентичных параллелепипедов, каждому из которых соответствует одна или несколько частиц вещества, определенным образом расположенных в пределах параллелепипеда. Параллелепипеды минимального размера называют *элементарными ячейками* кристалла. Состояние всех однотипно расположенных частиц одинаково для всех элементарных ячеек, за исключением тех, которые находятся на поверхности кристалла и лишены некоторого количества соседей. Совокупность упакованных элементарных ячеек образует *кристаллическую решетку*. Вершины элементарных ячеек называются *узлами* кристаллической решетки.

Основной признак кристаллической решетки — тождественность окружения любого узла решетки.

В качестве примера рассмотрим кристалл NaCl. В этом кристалле каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , расположенными на одинаковом расстоянии от иона Na^+ по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Аналогично ион Cl^- окружен шестью

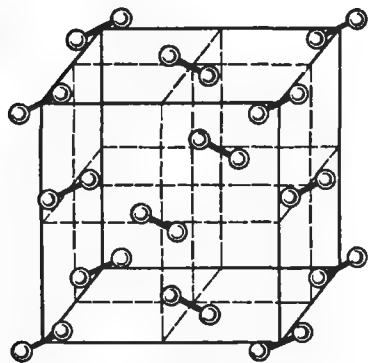


Рис. 50. Кристаллическая структура иода

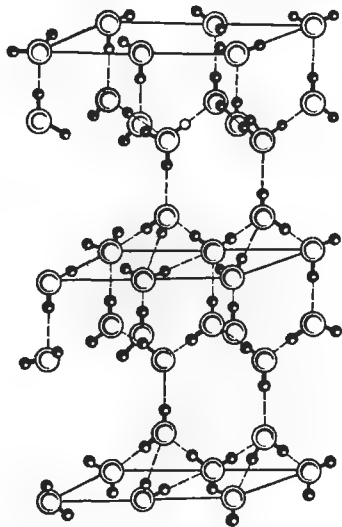


Рис. 51. Кристаллическая структура льда

ионами Na^+ . За элементарную ячейку можно принять куб, в вершинах которого и в центре граней расположены ионы Na^+ , а в центре куба и посередине каждого ребра — ионы Cl^- (рис. 49, а). При таком выборе ячейки в узлах ее находятся ионы Na^+ . Можно в качестве элементарной ячейки принять аналогичный куб с ионами Cl^- в узлах. Можно произвольным образом сместить положение узла, сохраняя ориентацию элементарных ячеек относительно системы частиц, формирующих кристалл. Например, можно сместить узлы вдоль диагонали изображенного на рис. 49, а куба на четверть ее длины. Такая элементарная ячейка изображена на рис. 49, б. В ее узлах ионов не содержится. Она как бы обрамляет куб, образуемый четырьмя ионами Na^+ и четырьмя ионами Cl^- , который в этом случае полностью принадлежит одной ячейке. Это и есть число частиц, приходящихся на одну элементарную ячейку. Оно, естественно, не зависит от выбора узла решетки. В этом нетрудно убедиться, сравнивая ячейки, изображенные на рис. 49, а, б. В первом случае в ячейке восемь ионов Na^+ в вершинах куба и шесть — в центрах граней. Но каждая вершина куба принадлежит восьми элементарным ячейкам, и, таким образом, из этих восьми ионов Na^+ на долю рассматриваемой ячейки приходится только один. Ионы, располо-

женные в центре граней, принадлежат каждый двум элементарным ячейкам, и, следовательно, из шести ионов на долю рассматриваемой ячейки приходится только три. Таким образом на одну ячейку и в этом случае приходится четыре иона Na^+ .

Аналогично из 12 ионов Cl^- , находящихся на ребрах куба, на долю одной элементарной ячейки приходится всего три, поскольку каждое ребро принадлежит четырем элементарным ячейкам. Вместе с ионом Cl^- , находящимся в центре куба, получается всего четыре иона Cl^- на ячейку.

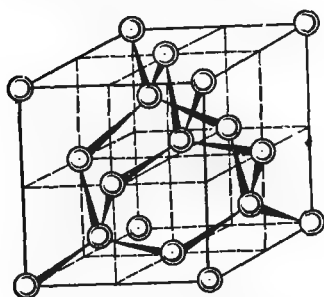


Рис. 52. Кристаллическая структура алмаза

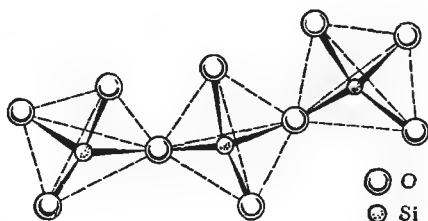


Рис. 53. Кристаллическая структура диоксида кремния

Кристаллические решетки классифицируют по типу сил взаимодействия между частицами, формирующими решетку.

Молекулярные кристаллы образуются из атомов или молекул, которые удерживаются в кристалле ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями или водородными связями. На рис. 50 для иллюстрации приведена структура молекулярного кристалла I_2 . Молекулы иода располагаются так, что их центры масс занимают вершины прямоугольного параллелепипеда и центры граней, причем в решетке существуют две различные ориентации молекул иода. Как и в случае жидкости, полуколличественной мерой энергии взаимодействия между частицами в кристалле является температура, при которой происходит изменение агрегатного состояния, в данном случае температура плавления. Молекулярные кристаллы, в которых частицы удерживаются слабыми нековалентными взаимодействиями, характеризуются невысокими температурами плавления.

К молекулярным кристаллам относят кристаллы льда, которые образованы за счет водородных связей между молекулами воды. Каждый атом кислорода в этой решетке окружен тетраэдрически четырьмя атомами водорода, с двумя из которых он образует обычные ковалентные связи, а с двумя другими связан посредством водородных связей (рис. 51). Следует обратить внимание, что структура льда имеет много свободных полостей, которые обуславливают, например, низкую плотность льда. В таких полостях, которые су-

ществуют и в жидкой воде, могут помещаться, например, атомы инертных газов или другие небольшие молекулы.

Наряду с молекулярными кристаллами встречается еще три основных типа кристаллов, отличающихся природой связи между частицами, образующими кристалл. В первую очередь упомянем *ковалентные кристаллы*, в которых атомы, составляющие кристалл, связаны между собой ковалентными связями. Классическим примером ковалентного кристалла является алмаз — одна из модификаций углерода, в которой каждый его атом связан с четырьмя соседними атомами σ -связями, направленными из центра к вершинам тетраэдра (рис. 52).

Такие тетраэдры могут образоваться не только из одинаковых атомов. Так, у нитрида бора BN одна из модификаций (боразон) имеет структуру типа алмаза, но в узлах кристаллической решетки чередуются атомы бора и азота. Тетраэдрическое окружение атомов бора и азота подразумевает образование одной из четырех связей по донорно-акцепторному механизму: атом бора предоставляет свободную орбиталь, атом азота — неподеленную пару электронов.

К ковалентным кристаллам относится и кварц, формулу которого лишь обобщенно можно записать как SiO_2 . Фактически в кристалле кварца каждый атом кремния связан с четырьмя соседними атомами кислорода, находящимися в вершинах тетраэдра, а каждый атом кислорода — с двумя соседними атомами кремния (рис. 53).

Ковалентные кристаллы существенно прочнее молекулярных и характеризуются высокими температурами плавления. Так, кварц плавится при 1883 К.

Соли, как правило, образуют *ионные кристаллы*, построенные из разноименно заряженных ионов, которые удерживаются друг относительно друга силами электростатического притяжения (например, ионный кристалл NaCl).

Металлы образуют специфическую *металлическую решетку*. В узлах этой решетки находятся катионы металлов, которые можно рассматривать как бы объединенными в одну огромную молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей. Электроны находятся на связывающих орбиталях системы, а разрыхляющие орбитали образуют зону проводимости. Расстояние (в шкале энергий) до зоны проводимости настолько мало, что электроны легко переходят в эту зону и перемещаются в пределах кристалла, образуя как бы электронный газ, чем обусловлена высокая электрическая проводимость металлов.

Бывают и промежуточные типы кристаллических решеток. Например, решетка графита имеет черты ковалентной, молекулярной металлической решеток. Атомы С в графите связаны между собой системой sp^2 -гибридных σ -связей, образуя единую плоскую систему конденсированных бензольных колец (рис. 54). В пределах одного такого плоского слоя решетка ковалентная. Так как все $2p$ -ор-

битали, ориентированные перпендикулярно плоскости слоя, образуют единую систему многоцентровых π -орбиталей, то электроны могут относительно свободно перемещаться вдоль этой плоскости, чем и обусловлена довольно высокая электрическая проводимость графита. В то же время параллельные слои связаны между собой нековалентными взаимодействиями, что типично для молекулярных кристаллов.

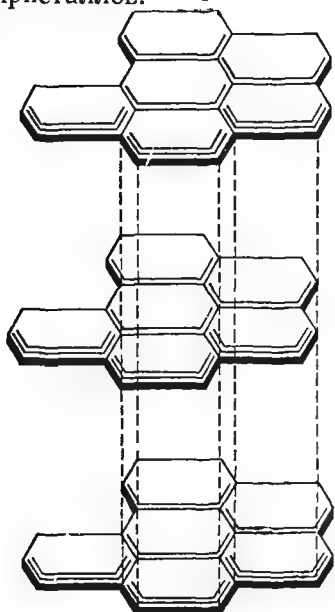


Рис. 54. Кристаллическая структура графита

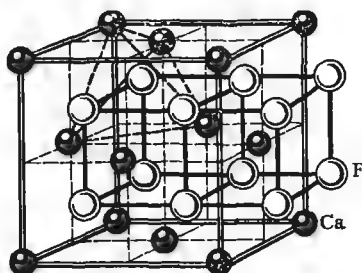


Рис. 56. Кристаллическая структура флюорита

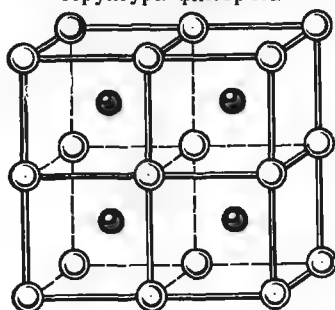


Рис. 55. Объемно-центрированная решетка CsCl

Помимо типов связи кристаллы отличаются своей геометрией. Кубическая решетка хлорида натрия является простейшим примером. Кристалл CsCl образует так называемую объемно-центрированную кубическую решетку. В вершинах куба, образующего элементарную ячейку, находятся одноименно заряженные ионы, скажем, ионы Cl^- , а в центре куба — ион Cs^+ . В то же время этот центр может рассматриваться, как вершина другого куба, в вершинах которого находятся ионы цезия, а в центре — анион Cl^- . В этом варианте каждый ион окружен восемью (а не шестью, как в случае NaCl) противоионами, т. е. координационное число равно восьми (рис. 55).

Еще более усложняется геометрия решеток, когда речь идет о химических соединениях, в которых соотношение атомов или

ионов не равно 1:1. Рассмотрим решетку флюорита CaF_2 . Ионы кальция располагаются в вершинах и центрах граней куба, образующего элементарную ячейку кристалла. Мысленно можно разделить этот куб на восемь кубиков меньшего размера с общей вершиной в центре большого куба (рис. 56). Тогда, как нетрудно видеть, ионы кальция разместятся в четырех из восьми вершин каждого маленького куба, причем так, что никакие два иона не находятся на одном ребре. Такие четыре иона, как известно, образуют тетраэдр, центром которого является центр маленького куба. В этом центре находится ион фтора, который, следовательно, окружен четырьмя ионами кальция, т. е. имеет координационное число 4. Что касается ионов Ca^{2+} , то каждый из них располагается в точке, в которой сходится восемь маленьких кубов, и, следовательно, имеет координационное число 8. Таким образом, в соответствии со стехиометрией соединения на каждый ион кальция приходится два иона фтора.

Число различных геометрических типов кристаллических решеток очень велико — всего можно представить себе 230 разных типов решеток. Изучением закономерностей образования кристаллических решеток занимается специальный раздел физической химии — кристаллохимия.

§ 8.4. Растворы

Если система однородна, т. е. в ее пределах не происходит каких-либо скачкообразных изменений свойств, и в то же время состоит из нескольких различных типов частиц, то она называется *раствором*. Растворы могут иметь любое агрегатное состояние — газовое, жидкое или твердое. Газы могут смешиваться при не слишком высоких давлениях в любых соотношениях и независимо от их химической природы. Смешение происходит в результате свойственной всем макроскопическим системам тенденции к переходу в более хаотичное состояние. Так как межмолекулярные взаимодействия в газе невелики, этой тенденции ничто не противодействует, что и приводит к неограниченной смешиваемости газов. Возможности образования растворов в твердом состоянии (например, многих сплавов металлов) ограничены. Твердый раствор может образоваться, если два сорта молекул, атомов или ионов могут заменять друг друга в элементарной ячейке кристалла. В дальнейшем в этой книге речь будет идти только о жидких растворах, т. е. термин «раствор» будет использоваться в узком смысле слова.

При описании растворов существенно охарактеризовать состав раствора, т. е. описать, в каком соотношении входят в него составляющие вещества. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в связи с описанием состояния растворов. Здесь лишь укажем, что мерой состава раствора является его концентрация. В физической химии чаще всего используют молярную концентрацию, которая показы-

вает, какое количество (число молей) того или иного вещества, входящего в состав раствора, приходится на единицу объема. Чаще всего концентрацию выражают в молях на литр. Эту величину называют молярностью раствора и обозначают моль/л или буквой *M*.

Если один из компонентов раствора в чистом виде при рассматриваемой температуре является жидкостью, а другой — газом или твердым телом, то первый компонент называют *растворителем*, а второй — *растворенным веществом*. Если оба компонента — жидкости, то не всегда удастся провести четкое разделение между понятиями растворитель и растворенное вещество. Это касается особенно тех жидкостей, которые могут смешиваться в любых соотношениях, например вода и этиловый спирт. В этих случаях понятия растворенное вещество и растворитель применяют, если один из компонентов резко преобладает.

Частицы в растворе удерживаются в жидкой фазе, как и в случае чистой жидкости, силами нековалентных взаимодействий. При этом, однако, в растворе можно выделить три разных типа взаимодействия: а) между частицами растворителя; б) частиц растворенного вещества с частицами растворителя; в) между частицами растворенного вещества. Первые два типа характерны для любого раствора, без них существование раствора немыслимо. Третий тип существен лишь при достаточно высокой концентрации растворенного вещества. В разбавленном растворе, при низкой концентрации растворенного вещества частицы последнего практически не встречаются друг с другом и взаимодействие между ними не оказывает заметного влияния на многие свойства раствора. Поэтому многие закономерности поведения таких растворов существенно проще. В связи с этим в физической химии широко используется понятие *предельно разбавленного раствора*, т. е. раствор, в котором можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества. Для теории растворов понятие предельно разбавленного раствора имеет такое же значение, как для теории газов представление об идеальном газе.

По мере возрастания концентрации растворенного вещества простые закономерности, характерные для предельно разбавленных растворов, начинают искажаться, так как появляется новый тип взаимодействия — начинает сказываться взаимодействие между частицами растворенного вещества. Однако не всегда эти взаимодействия резко отличаются от тех, которые существовали при низких концентрациях. Это, в частности, относится к растворам, образованным частицами, не сильно отличающимися по размеру и химической природе, например к раствору, образованному двумя гомологами — углеводородами или спиртами. В таком случае закономерности, свойственные предельно разбавленным растворам, сохраняются вплоть до больших концентраций растворенного вещества. Такие растворы называются *идеальными растворами*.

Слой молекул растворителя, примыкающий к растворенной частице, называют *сольватной оболочкой*. Образование этой оболоч-

ки называется *сольватацией* частицы растворенного вещества. Даже если между этой частицей и молекулами сольватной оболочки действуют только ван-дер-ваальсовы силы, наблюдается определенная энергетически преимущественная (т. е. обладающая самой низкой энергией) ориентация молекул растворителя в сольватной оболочке, т. е. она имеет определенную структуру. Это тем более относится к случаю, когда между частицей растворенного вещества и молекулами растворителя существуют специфические взаимодействия, например образуются водородные связи, т. е. возникают комплексы определенной структуры. Тогда говорят о *специфической сольватации* растворенного вещества.

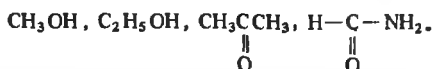
Растворение какого-либо вещества представляет собой динамический процесс. Подобно тому как это было рассмотрено для испарения жидкости, на границе между раствором и растворяемым веществом происходит два встречных процесса — отдельные молекулы растворяемого вещества отрываются от основной его массы и переходят в раствор, а другая часть его молекул из раствора возвращается обратно. Последний процесс усиливается по мере увеличения концентрации растворенного вещества в растворе, поскольку возрастает число молекул, встречающихся с границей раздела между раствором и растворяемым веществом. В конце концов устанавливается некоторая предельная для данной температуры концентрация растворенного вещества, при которой число молекул, поступающих в раствор и уходящих из раствора в единицу времени, становится равным. Образовавшийся раствор в этом случае называют *насыщенным*. Достигнутая предельная концентрация насыщенного раствора называется *растворимостью*. Ее часто выражают не в молярных, а в массовых единицах, т. е. числом граммов растворенного вещества в единице объема раствора или на единицу массы растворителя. Обычно растворимость твердых тел растет с температурой, а растворимость газов падает.

Растворимость при заданной температуре зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Вещества, образующие атомные кристаллы или металлические решетки, в обычных растворителях вообще не растворяются. Растворимость веществ, образующих ионные решетки, будет рассмотрена далее.

Рассмотрим растворимость в воде веществ, образующих молекулярные кристаллы.

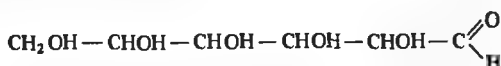
Появление в воде любых других частиц сопряжено с нарушением системы водородных связей между молекулами воды. Поэтому в воде, как правило, растворимы вещества, способные к образованию новых водородных связей взамен разрушенных. К ним относятся вещества, содержащие атомы кислорода, в особенности гидроксильные группы, или атомы азота. Примером органических соединений, хорошо растворимых в воде, могут служить низшие спирты, альдегиды и кетоны, мочевины, формамид. Известно, что метиловый и этиловый спирты, ацетон, формамид смешиваются с

водой в любых соотношениях. Это становится ясным из формул этих соединений:

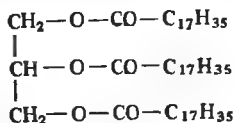


Группы, способные образовывать водородные связи с водой, — спиртовая, карбонильная, амидная — называются *гидрофильными*.

Если же молекулы вещества не способны к образованию водородных связей, например молекулы углеводородов и галогенуглеводородов (хлороформ CHCl_3 , тетрагидрид углерода CCl_4 , дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), то проникновение этих молекул в воду энергетически невыгодно и поэтому эти вещества очень плохо растворимы в воде. Такие вещества называются *гидрофобными*. Сложные молекулы, в которых имеются группы, способные к образованию водородных связей, могут содержать и большие фрагменты, не участвующие в образовании водородных связей. Тогда говорят о гидрофобности и гидрофильности отдельных частей молекулы, т. е. радикалов. Так, в этиловом спирте имеется гидрофильная оксигруппа и гидрофобный радикал C_2H_5 , однако в силу небольшого размера радикал не может пересилить действие оксигруппы. Спирты с большим числом углеродных атомов растворяются в воде гораздо хуже. Среди классов биологически важных соединений к гидрофильным веществам относятся сахара, имеющие большое число гидрофильных оксигрупп, например, глюкоза, которая прекрасно растворима в воде:



Наоборот, жиры, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот, содержат наряду со сравнительно небольшими сложноэфирными группами громадные гидрофобные радикалы, в целом являются гидрофобными и в воде практически нерастворимы. Ниже приведена формула триглицерида стеариновой кислоты:



Соединения, образующие в твердом состоянии ионные решетки, т. е. соли, могут растворяться в некоторых растворителях, в первую очередь в воде, с разрушением ионной решетки и выходом ионов в раствор. Затрата энергии на разрушение кристаллической решетки в этом случае компенсируется выигрышем энергии

за счет сильных взаимодействий в образующейся вокруг ионов сольватной оболочке.

Естественно, что способность солей к растворению зависит как от прочности их кристаллической решетки, так и от сольватирующей способности молекул растворителя.

В тех случаях, когда можно не учитывать эффекты, связанные со специфической сольватацией, количественной мерой сольватирующей способности растворителя может служить его диэлектрическая постоянная. Это связано с тем, что как способность молекул растворителя к неспецифической сольватации ионов, так и ослабление кулоновского взаимодействия между зарядами, учитываемое введение в выражение (5.4) для закона Кулона диэлектрической постоянной, обусловлены одними и теми же характеристиками молекул растворителя — значениями постоянного момента диполя и поляризуемости.

Ионы в растворе могут появиться и путем переноса протона от молекулы растворенного вещества на молекулу растворителя или наоборот. Например, сильная кислота при растворении в воде передает свой протон молекуле воды, в результате чего образуется катион оксоний H_3O^+ и анион кислоты. Первоначально образуется ионная пара, которая легко диссоциирует в воде в силу высокой диэлектрической постоянной последней. Аналогично растворение аммиака в серной кислоте приведет к образованию иона NH_4^+ и аниона HSO_4^- . В растворителях с низкой диэлектрической постоянной, которые могут либо отдавать протон, либо обладают неподеленной парой электронов, способной принимать протон от кислоты, образование ионной пары происходит, но не сопровождается ее диссоциацией, и свободных ионов в растворе не образуется.

Образование ионов в воде и других полярных растворителях называют *электролитической диссоциацией*, а вещества, образующие ионы, являются *электролитами*.

Следует отметить, что термин «электролитическая диссоциация» не вполне удачен. Под диссоциацией в химии подразумевают распад одной частицы на две или больше частей. Так понимали образование ионов в растворах электролитов в период создания теории электролитической диссоциации. На самом же деле никакой диссоциации при образовании ионов в растворах в большинстве случаев не происходит. У солей ионы уже существуют в твердом состоянии, и происходит только их переход в раствор за счет взаимодействия с растворителем.

Кислоты, содержащие полярную связь $\text{H}-\text{A}$, при взаимодействии с донорным растворителем Д образуют ионные пары $\text{ДH}^+\text{A}^-$, которые в свою очередь могут диссоциировать в полярных средах. При этом в растворах нельзя обнаружить свободных ионов H^+ .

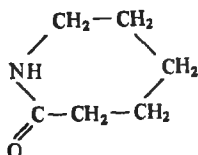
Если водный раствор HCl практически содержит только ионы H_3O^+ и Cl^- , то такие кислоты, как уксусная CH_3COOH или синильная HCN , присутствуют в водном растворе в значительной степени в виде неионизованных молекул. Эти кислоты обычно называют *слабыми электролитами*. Электролиты, присутствующие в раство-

ре главным образом в виде соответствующих ионов, называют *сильными электролитами*. Обычно силу электролита характеризуют *степенью диссоциации*, показывающей, какая доля от общего числа молекул, введенных в раствор, находится в виде ионов.

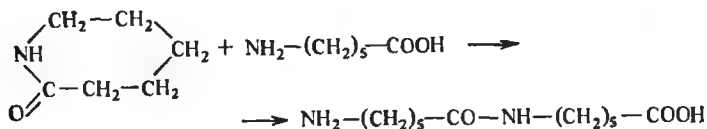
§ 8.5. Полимеры

Как в природе, так и в практической деятельности человека, огромное значение имеют вещества, молекулы, которых содержат многие сотни и даже многие тысячи атомов. Такие вещества называют *высокомолекулярными соединениями*.

В принципе можно себе представить очень большие молекулы с замысловатым строением, в которых ни одна часть не повторяет другую. Органический и неорганический химический синтез непрерывно развивается в направлении создания все более сложных молекул с уникальной структурой. Однако на сегодняшний день большие молекулы реально удается получать только соединением между собой большого числа одинаковых или однотипно построенных небольших молекул — *мономеров*. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых образованы по такому принципу, называют *полимерами*. Например, молекулы капрона, хорошо известного как текстильный материал и широко используемого для изготовления различных текстильных изделий, получают из мономера капролактама



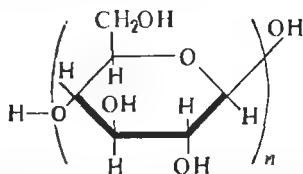
который представляет собой внутренний амид ϵ -аминокапроновой кислоты $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ или, в сокращенной записи, $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$. При достаточно высокой температуре молекулы, содержащие аминогруппы, в том числе и ϵ -аминокапроновая кислота, могут соединяться по атому С карбонильной группы капролактама с размыканием цикла и образованием новой аминогруппы



Полученная молекула, состоящая из двух остатков ϵ -аминокапроновой кислоты (димер), может аналогично присоединить следующую

щую молекулу капролактама с образованием тримера и т. д. В конечном итоге в результате многократного повторения этой реакции образуется полимерная молекула $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_{n-2}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ или в сокращенной записи $\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH}$, где n — число остатков мономера. Молекулу, состоящую из большого числа последовательно связанных друг с другом мономерных фрагментов, часто называют полимерной цепочкой (цепью), а отдельные фрагменты мономера — звеньями цепи. Сам процесс образования полимера путем последовательного присоединения остатков мономера к растущей полимерной цепи называют *полимеризацией*. Существенно, что каждое такое присоединение создает предпосылку для следующего присоединения, а в рассмотренном случае приводит к появлению на растущем конце цепи новой аминогруппы. Поэтому, раз начавшись, полимеризация протекает самопроизвольно до тех пор, пока в реакционной смеси имеется неиспользованный мономер или пока условия протекания реакции не изменены в сторону, неблагоприятную для дальнейшего роста полимерной цепи (например, резко понижена температура смеси). Следует отметить, что разные молекулы растут с неодинаковой скоростью и к моменту прекращения полимеризации могут содержать разное число мономерных звеньев. В результате образовавшийся полимер не является индивидуальным веществом в обычном смысле этого слова, а представлен набором однотипно построенных молекул разного размера.

Описанный принцип построения больших молекул встречается и в природе. Например, самый распространенный на земле органический полимер — целлюлоза, образующий стенки растительных клеток и обеспечивающий механическую прочность всех древесных пород, построен из связанных в цепочку мономерных фрагментов циклической формы глюкозы

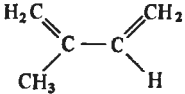
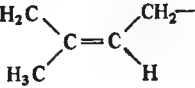


В табл. 19 в качестве примера приведены несколько широко используемых в технике или встречающихся в природе полимеров и структуры их мономерных звеньев.

Во всех приведенных примерах цепи полимера формируются независимо друг от друга и построены таким образом, что каждое мономерное звено связано с двумя соседними звеньями (исключение, естественно, составляют крайние звенья, имеющие по одному соседу). Атомы, образующие остов молекулы, образуют одну линию. Поэтому такие полимеры называют *линейными*.

Существуют и более сложные способы построения полимерных молекул. Особенно существенно отличаются по своим свойствам от линейных полимеров так называемые *поперечно-сшитые полимеры*, в которых отдельные линейные цепи связаны между собой в некоторых точках мостиками, состоящими из нескольких атомов;

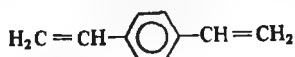
Таблица 19. Мономерные звенья некоторых полимеров

Мономер		Мономерное звено	Полимер
Название	Формула		
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полиэтилен
Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	Поливинилхлорид
Тетрафторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Тефлон (фторопласт)
Стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}-$  стирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	Полистирол
Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ $-\text{CH}_2-$	Полибутадиен (бутадиеновый каучук)
Изопрен	 изопрен	$-\text{H}_2\text{C}-$ 	Натуральный каучук
Диметилсиланол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ диметилсиланол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полисилоксан
Фосфонитрилхлорид	$\text{N}\equiv\text{P}\begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$	$-\text{N}=\text{P}\begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$	Полифосфонитрилхлорид (неорганический синтетический каучук)

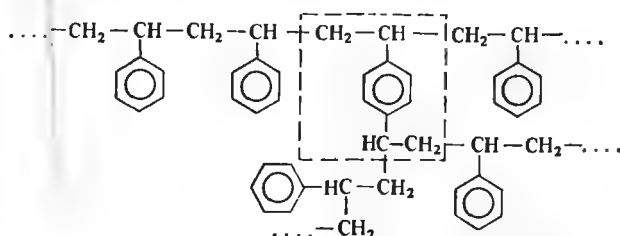
эти мостики ковалентными связями привязаны своими концами к двум цепям. Такая сшивка может быть достигнута обработкой линейного полимера химическим реагентом, способным вступить в реакцию с двумя цепями, например при вулканизации каучука. Она осуществляется для превращения природного или синтетиче-

ского каучука в резину и состоит в нагревании его сшивающими реагентами, например с серой. Присоединяясь по двойным связям двух разных цепей, сера образует мостики, состоящие из нескольких атомов серы.

Можно поступить и другим образом: при получении полимера добавить к мономеру вещество, молекулы которого могут встроиться сразу в две цепи. Например, при полимеризации стирола можно добавить к мономеру некоторое количество дивинилбензола



Винильные группы (группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$) этого вещества войдут в состав двух разных цепей, как показано на приведенном ниже фрагменте молекулы образующего полимера



Если каждая линейная цепь содержит несколько фрагментов дивинилбензола, то она будет связана мостиками с несколькими разными цепями, которые, в свою очередь, связаны каждая еще с несколькими другими, и образуется пространственная сетка, т. е. весь полимер или каждый его независимый кусочек — это как бы одна гигантская молекула (рис. 57).

В качестве еще одного очень важного для биохимии примера можно привести поперечно-сшитый полиакриламид, получаемый полимеризацией амида акриловой кислоты (акриламида) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ в присутствии метилен-бис-акриламида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Фрагмент образующегося полимера может быть представлен в виде

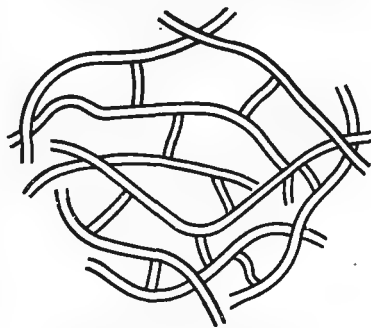
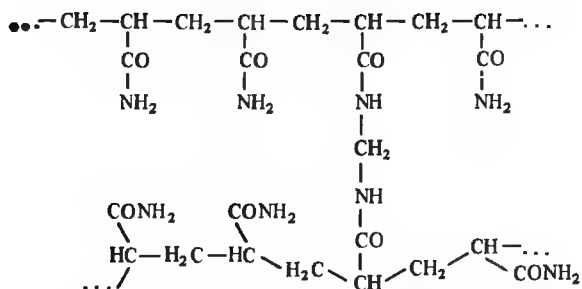


Рис. 57. Пространственный клубок поперечно-сшитого полистирола



Поперечно-сшитыми полимерами являются рассмотренные в § 8.3 ковалентные кристаллы алмаза и диоксида кремния. Например, диоксид кремния можно представить как линейный полимер



в котором цепи связаны мостиками из атомов O, соединяющих атомы кремния соседних цепей.

Изучением полимеров, методами их синтеза, их свойствами занимается большой и чрезвычайно важный раздел химии — химия высокомолекулярных соединений. Мы ограничимся лишь кратким описанием некоторых свойств линейных и поперечно-сшитых полимеров, наиболее существенных для общего химического образования и биологических приложений химии.

Как указывалось, при полимеризации получается совокупность полимерных молекул, содержащих разное число мономерных звеньев. Если обозначить через N_x число молекул в образце полимера, содержащих x звеньев, то можно ввести функцию распределения

$$\omega_x = N_x / N,$$

где N — общее число молекул полимера в образце. Вид этой функции целочисленного аргумента x зависит от способа получения полимера и в ряде случаев может быть предсказан. Например, для описанного выше способа получения капрона эта функция имеет вид

$$\omega_x = P^x e^{-P} / x!,$$

где P — средняя степень полимеризации, т. е. число мономерных звеньев, приходящихся в среднем на одну цепь. В некоторых случаях функцию ω_x удастся найти экспериментально, разделив смесь молекул разного размера на фракции, содержащие одинаковые молекулы, и определив количество вещества в каждой из этих фракций.

Для вещества, представляющего собой смесь молекул разного размера, теряет смысл понятие молекулярной массы, и можно говорить лишь о *средней молекулярной массе*. Наиболее широко используются два способа усреднения. В одном из них усреднение

проводится по числу молекул каждого размера. Это означает, что молекулярную массу M_x молекул, содержащих x мономерных звеньев, умножают на число таких молекул N_x и сумму полученных произведений относят к общему числу молекул:

$$M_n = \left(\sum_{x=1}^{\infty} M_x N_x \right) / N = \sum_{x=1}^{\infty} M_x \omega_x. \quad (8.5)$$

Такая масса называется *среднечисленной молекулярной массой*.

Во втором способе усреднение проводится по общей массе молекул каждого размера. Так как масса отдельной молекулы равна молярной массе, деленной на число Авогадро N_A , то общая масса молекул, содержащих x звеньев мономера,

$$m_x = N_x (M_x / N_A) = (N / N_A) M_x \omega_x.$$

Для усреднения по массе величины M_x умножают на соответствующие им массы m_x и сумму полученных произведений относят к общей массе полимера:

$$M_w = \left(\sum_{x=1}^{\infty} M_x m_x \right) / \sum_{x=1}^{\infty} m_x = \left(\sum_{x=1}^{\infty} M_x^2 \omega_x \right) / \left(\sum_{x=1}^{\infty} M_x \omega_x \right). \quad (8.6)$$

Величина M_w называется *среднемассовой молекулярной массой*.

Величину M_x можно приближенно записать как произведение молекулярной массы мономерного звена M_0 на общее число мономерных фрагментов x (это не совсем точно, так как молекулярная масса концевых звеньев, как нетрудно видеть из приведенной выше формулы капрона, может несколько отличаться). В этом случае уравнения (8.5) и (8.6) можно записать в виде

$$M_n = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x,$$

$$M_w = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x^2 \omega_x / \sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x.$$

Как видно из приведенных примеров, цепь атомов, формирующих остоу полимерной молекулы, образована большим числом σ -связей, вокруг каждой из которых возможно вращение атомов, связанное с преодолением невысокого энергетического барьера (см. § 6.3). Поэтому молекулы полимеров обладают высокой гибкостью. В растворе и в расплавленном состоянии они непрерывно изменяются, принимая бесчисленное множество конформаций, ко-

торым соответствуют различные формы молекулы — от свернутой в плотный клубок до растянутой в длинную нить (рис. 58). В силу этой подвижности маловероятно, чтобы при застывании все молекулы полимера приняли единую форму и образовали периодическую структуру. Поэтому полимеры, как правило, не кристаллизуются и при охлаждении переходят в аморфное твердое состояние. Прочность полимерных цепей обусловлена нековалентными взаимодействиями их молекул, достаточно большими, даже если молекулы гидрофобны и между ними действуют лишь слабые ван-дер-ваальсовы силы. Эта прочность обусловлена протяженностью областей контакта между полимерными молекулами. Еще более прочны связи между гидрофильными молекулами, например между молекулами целлюлозы, каждое звено которых способно образовать несколько водородных связей с соседними цепями.

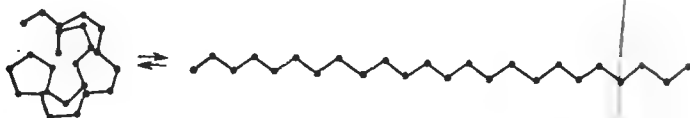


Рис. 58. Различные формы полимерной молекулы в растворе

Гибкость молекул полимеров обуславливает ряд важных физических свойств многих полимерных материалов — их способность образовывать волокна, их эластичность, т. е. способность к растяжению и изгибанию, существенно большую, чем у кристаллических твердых тел. Эластичность в известной мере сохраняется и у поперечно-сшитых полимеров, если доля мономерных звеньев, участвующих в образовании мостиков между цепями, невелика. Примером может служить хорошо известная эластичность резины, обусловленная наличием между точками сшивок достаточно протяженных линейных участков полимерной цепи, сохраняющих гибкость.

Линейные полимеры могут растворяться в соответствующих растворителях. Например, гидрофобные полимеры каучук и полистирол растворимы в углеводородах, а гидрофильный полиакриламид растворим в воде. Растворы полимеров характеризуются повышенной вязкостью по сравнению с вязкостью растворителя. Вязкость тем выше, чем выше концентрация полимера и чем больше его средняя молекулярная масса. Принято характеризовать вязкость, которую растворение полимера сообщает раствору, так называемой характеристической вязкостью $[\eta]$:

$$[\eta] = \frac{1}{\gamma} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

где η — вязкость раствора; η_0 — вязкость чистого растворителя; γ — массовая концентрация полимера. Для однотипных полимеров характеристическая вязкость связана с величиной молекулярной массы соотношением $[\eta] = KM^a$, где K , a — эмпирические коэффициенты.

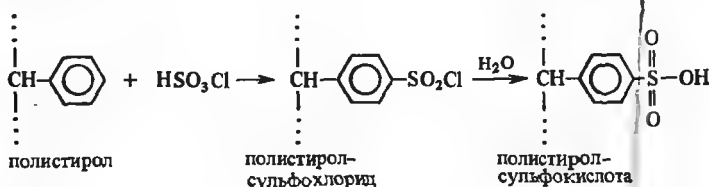
Повышение вязкости раствора связано с взаимодействием между молекулами растворенного полимера, которое в результате возникновения протяженных областей контакта может стать весьма значительным. В конечном итоге при повышении концентрации или понижении температуры эти области контакта могут образовывать сетку, подобную той, которая существует в поперечно-сшитых полимерах. При этом раствор полностью теряет текучесть и переходит в особое состояние, называемое *гелем* (студнем), в котором молекулы растворителя вместе с растворенными низкомолекулярными веществами, например солями, оказываются захваченными сеткой из полимерных молекул. Такое состояние хорошо известно на примере гелей, образующихся при застывании растворов желатины.

Поперечно-сшитые полимеры растворяться не могут, так как каждая частица (гранула) такого полимера является одной гигантской молекулой. Однако сродство полимера к соответствующим молекулам растворителя сохраняется, и при соприкосновении с растворителем его молекулы начинают проникать между цепями полимера в полости между точками сшивок. Этот процесс получил название *набухания*. Так, резина набухает в присутствии гидрофобных растворителей, например углеводов. Гранулы поперечно-сшитого полиакриламида набухают в воде. Если проводить полимеризацию акриламида в водном растворе в присутствии метиленбисакриламида, то весь раствор превращается в сплошной массив полиакриламидного геля. В отличие от гелей желатины такой гель не может быть переведен в раствор нагреванием, так как гелеобразное состояние поддерживается в этом случае ковалентными связями мостиковых фрагментов с цепями полимера.

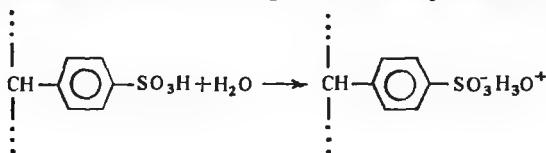
При набухании частицы полиакриламида в нее вместе с водой проникают и растворенные в воде низкомолекулярные вещества. Однако большие молекулы проникнуть внутрь гранул не могут, так как размеры полости между сшивающими полиакриламидные цепи мостиками ограничены. Чем меньше доля таких мостиков, тем больше размеры полостей, тем для более крупных молекул проникаемы гранулы полимера. Если поместить такие гранулы в стеклянную трубку (колонку) и медленно пропускать через нее водный раствор, содержащий как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные компоненты, то первые будут протекать через весь объем колонки, включая часть, заполненную набухшими гранулами, а последние — только через свободный от гранул объем. Произойдет своего рода просеивание, разделение молекул по размеру. В отличие от обычного механического просеивания через сито при этом

легче проходят через колонку большие молекулы. Поэтому наблюдаемый эффект разделения называют *обратным ионным эффектом*.

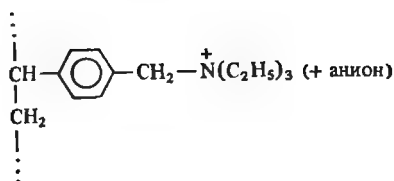
Полимерные молекулы могут быть электролитами, т. е. при растворении образовывать ионы. Ввести группы, способные к электролитической диссоциации, можно в ходе полимеризации. Например, при полимеризации акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ можно получить полиакриловую кислоту, карбоксильные группы которой способны передать протон молекулам воды с образованием катионов оксония и карбоксилат-анионов. Можно превратить полимер в электролит и соответствующей химической обработкой. Например, обрабатывая полистирол сначала хлорсульфоновой кислотой, а затем водой, можно ввести в его бензольные кольца сульфогруппы



Своеобразно поведение таких остатков в составе поперечно-сшитых полимеров. Введение сульфогруппы придает несущим их фрагментам полистирола свойства сильного электролита. Полимер становится гидрофильным и может набухать в водном растворе. Сульфогруппа легко отдает свой протон молекулам воды



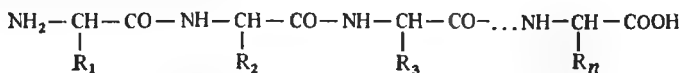
Однако ионы оксония не могут удалиться от полимерной цепи, имеющей сильный отрицательный заряд. Они образуют вокруг цепи своего рода ионную атмосферу (см. § 13.2). Однако она удерживается только электростатическим взаимодействием, и потому легко осуществима замена катионов H_3O^+ другими катионами. Замена одних подвижных ионов заряженных цепей поперечно-сшитых полимеров другими получила название *ионного обмена*. Сами полимеры, способные к ионному обмену, называются *ионообменными смолами* или *ионитами*. Полимер, который является полианионом, способен к обмену катионов и называется *катионитом*. Полимер, который содержит положительно заряженные группы, например фрагменты



способен к обмену анионов и называется *анионитом*.

С помощью ионитов легко удастся удалять ионы из растворов или заменять одни ионы на другие. Например, пропуская раствор через колонку, заполненную гранулами поперечно-сшитой полистиролсульфокислоты, можно заменить ионы H_3O^+ в ионной атмосфере катионита на ионы Na^+ и извлекать тем самым ионы Na^+ из раствора. С помощью колонок с катионитом, содержащим ионы H_3O^+ , и с анионитом, содержащим ионы OH^- , можно извлечь из водного раствора все соли и получить так называемую деионизованную воду. Такой способ получения частично или полностью деионизованной воды получил широкое применение в лабораторной практике и в промышленности.

Во всем предыдущем изложении мы сознательно избегали упоминания о важнейших биологических полимерах — белках и нуклеиновых кислотах, потому что принцип построения этих молекул существенно сложнее, чем описанных выше синтетических и природных полимеров. Во-первых, они построены не из одного, а из нескольких различных мономеров. Например, белки, полимерная цепь которых образуется путем соединения α -аминокислот $\text{NH}_2\text{—CH(R)—COOH}$, где R — различные органические радикалы, и имеет структуру вида



строятся из 20 различных аминокислот, отличающихся строением радикала R. Для каждого белка характерно определенное полное число остатков аминокислот, определенное число остатков каждой из этих 20 аминокислот, определенный порядок (последовательность), в котором эти остатки соединены друг с другом. Как указывалось в § 7.2, в результате различных нековалентных взаимодействий между боковыми радикалами и образования водородных связей между —NH— и —CO— фрагментами полипептидной цепи молекулы белка в биологически активном состоянии имеют определенную форму, т. е. представлены ограниченным набором близких друг к другу конформаций. Рассмотрение структуры белков и нуклеиновых кислот и связи этой структуры с выполняемыми ими важнейшими биологическими функциями является предметом специальной научной дисциплины — молекулярной биологии.

Как известно, система называется *гомогенной*, если в ее пределах отсутствуют физические поверхности раздела, т. е. поверхности, на которых происходит скачкообразное изменение каких-либо свойств системы. Гомогенной системой являются любой газ или смесь газов, раствор, чистая жидкость, отдельный кристалл. Если же в пределах системы существуют физические поверхности раздела, то такая система *гетерогенная*. Система, состоящая из воды с плавающими в ней кусочками льда, гетерогенна, так как на границе вода — лед скачкообразно меняется целый ряд свойств, например плотность. Гетерогенную систему представляет собой раствор хлорида натрия вместе с его нерастворившимися кристаллами, так как на границе кристалл — раствор также изменяется скачком целый ряд свойств — содержание хлорида натрия, электрическая проводимость, плотность и др.

Часть системы, ограниченная со всех сторон физическими поверхностями раздела, но не содержащая в своих пределах таких поверхностей, называется *фазой*. При этом несколько таких участков, идентичных по своему химическому составу и свойствам, рассматриваются как одна фаза. Например, несколько кусков льда, плавающих на поверхности воды, порошок мела, состоящий из бесчисленного множества одинаковых кристалликов, рассматриваются как одна фаза.

Описание состояния гетерогенной системы складывается из описания составляющих ее фаз. В дальнейшем речь будет идти об описании состояния только отдельной фазы, т. е. о состоянии гомогенных систем.

Отсутствие физических границ раздела в пределах одной фазы еще не означает постоянства всех свойств в пределах фазы. Существуют состояния, при которых некоторые свойства фазы плавно изменяются в пределах фазы. Например, два раствора соли разной концентрации, находящиеся в разных емкостях, образуют две фазы. Однако если аккуратно (так, чтобы избежать механического перемешивания) нанести раствор с меньшей концентрацией на поверхность раствора с большей концентрацией, то в результате диффузии резкая граница между растворами исчезнет и в системе возникнет плавное уменьшение концентрации от дна стакана к его поверхности. Содержимое стакана будет представлять собой одну фазу с неравномерным, изменяющимся во времени в результате диффузии распределением концентраций. Состояния, характеризующиеся неравномерным, изменяющимся во времени распределением каких-либо свойств вдоль фазы, называются *неравновесными состояниями*. В конечном итоге неравновесные состояния переходят

в *равновесные состояния**, которые при неизменных внешних условиях уже не изменяются во времени и характеризуются одинаковыми значениями всех свойств в пределах фазы. В этой главе рассматриваются только равновесные состояния.

§ 9.1. Параметры состояния и уравнение состояния

Макроскопическое состояние гомогенной системы заданного состава в отсутствие внешних полей, действующих на систему, однозначно определяется двумя независимыми физическими величинами, характеризующими данное состояние. Все остальные свойства системы в этом случае являются функциями этих двух свойств, которые обычно называют *параметрами состояния*.

В физической химии в качестве двух независимых параметров состояния чаще всего используют давление и температуру (p и T) или объем и температуру (V и T , причем под V понимают объем 1 моль вещества, или *молярный объем*).

Давление, как известно, есть сила, действующая на единицу поверхности системы. Исследователь имеет дело с системой при определенном давлении. В первую очередь это относится ко всем системам, сообщаемым с окружающей атмосферой (при этом давление в системе равно атмосферному). Постоянное давление в системе можно поддерживать с помощью специальных устройств. Чаще всего они применяются для газовой фазы, так как свойства газа наиболее

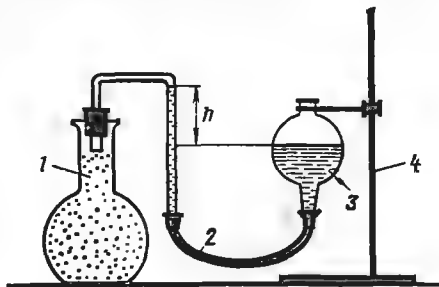


Рис. 59. Установка для создания постоянного давления в колбе:

1 — колба; 2 — гибкий шланг; 3 — емкость с жидкостью; 4 — штатив, вдоль которого перемещается емкость

* Данные здесь определения равновесного и неравновесного состояний относятся к фазе, в которой отсутствуют химические превращения и, следовательно, химический состав не изменяется со временем.

Под действием внешних полей в системе может установиться равновесное состояние, характеризующееся равновесным распределением свойства в пределах фазы. Например, воздух в поле земного тяготения имеет переменную концентрацию и давление в вертикальном направлении, поскольку в соответствии с распределением Больцмана (1.30) парциальные давления его компонентов должны быть

$$p_i = p_{i0} \exp\left(-\frac{m_i g h}{kT}\right) = p_{i0} \exp\left(-\frac{M_i g h}{RT}\right),$$

где $m_i g h$ — потенциальная энергия частиц с массой m_i в поле земного тяготения на высоте h ; g — ускорение силы тяжести.

существенно зависят от давления. В качестве примера можно привести простейшую систему, изображенную на рис. 59. Газ, находящийся в колбе, изолирован от окружающей среды трубкой, заполненной жидкостью (водой, ртутью и т. п.). Трубка, в свою очередь, с помощью гибкого шланга соединена с емкостью, сообщающейся с атмосферой. Перемещая эту емкость по вертикали, можно добиться, чтобы поверхность жидкости в трубке на определенную величину h превышала поверхность жидкости в основной емкости. Тогда атмосферное давление на поверхность жидкости будет частично компенсироваться давлением столба жидкости, которое равно ρgh , где ρ — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести. Объем столба жидкости равен hS , где S — площадь сечения трубки, следовательно, масса ее равна ρhS , и сила, с которой давит этот столб жидкости, составляет $g\rho hS$, т. е. в расчете на единицу поверхности ρgh . Следовательно, газ будет находиться под давлением $(p_{\text{атм}} - \rho hS)$.

Известное каждому с раннего детства понятие температуры отнюдь не является простым, если пытаться определить его с точки зрения физики. При не слишком высоких значениях можно выразить температуру через энергию движения молекул одноатомного газа, которая, как известно, для 1 моль газа

$$E = \frac{3}{2}RT. \quad (9.1)$$

Это определение верно вплоть до температур, при которых уже нельзя пренебречь вероятностью возникновения электронно-возбужденных состояний атомов газа. Соотношение (9.1) может служить определением понятия температуры для одноатомного газа. Температуру любой другой системы можно определить как величину, равную температуре одноатомного газа, находящегося в тепловом равновесии с этой системой, т. е. в таком состоянии, когда не происходит перехода энергии ни от газа к системе, ни наоборот.

Более строго определение понятия температуры дается в статистической физике, где температура выступает в качестве главного параметра функции распределения по состояниям. Суть этого определения покажем на примере распределения Больцмана (см. § 1.3). Температура есть макроскопическая характеристика системы, определяющая соотношение между заселенностями отдельных состояний, отличающихся энергией. Если заселенность двух состояний с разностью энергий ΔE_{12} обозначить n_1 и n_2 , то температура, согласно (1.30), определится как

$$T = \frac{1}{k} \frac{\Delta E_{12}}{\ln(n_1/n_2)}.$$

В физической химии часто рассматриваются системы, находящиеся при постоянной температуре. Для поддержания постоянства температуры используют специальные приборы, называемые *термостатами*. Термостат представляет собой большую по сравне-

нию с исследуемой системой емкость, содержащую газ или жидкость, в которой поддерживается постоянная температура. Для этой цели в емкость вводится электронагреватель, который соединен с электрической сетью через реле (рис. 60). Температура в термостате измеряется контактным термометром. Когда столбик ртути поднимется до определенного значения, он приходит в контакт с проволочкой, введенной в термометр, замыкает электрическую цепь, реле нагревателя включается. Нагрев прекращается, температура начинает падать, контакт в термометре размыкается, реле снова замыкает цепь нагревателя. Любой не слишком большой сосуд, погруженный в термостат, вскоре примет температуру термостата, так как при наличии между ними разности температур теплота будет переходить от более нагретого тела к менее нагретому, пока их температуры не сравняются. Живые организмы также функционируют при определенной температуре. Хладнокровные животные существуют при температуре окружающей среды, которая служит термостатом с медленно изменяющейся температурой. Теплокровные животные имеют систему регуляции температуры и сами являются своего рода термостатами.

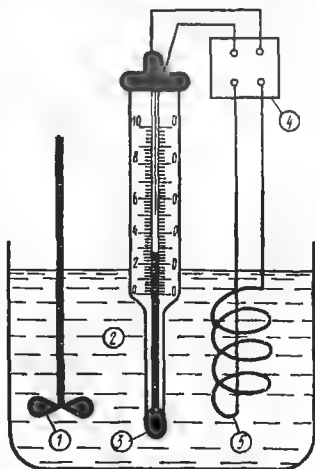


Рис. 60. Схема термостата:
1 — мешалка; 2 — термостатирующая жидкость; 3 — контактный термометр; 4 — реле; 5 — нагреватель

Давление и температура — это *интенсивные величины*, т. е. они не зависят от количества вещества. Два раствора одного и того же состава, налитые в открытые, сообщающиеся с атмосферой сосуды в сколь угодно различающихся количествах и погруженные в один и тот же термостат, имеют одинаковые давление и температуру. Поэтому эти две величины особенно широко используются в качестве независимых переменных для задания состояния системы.

Если система находится в замкнутом сосуде, то постоянным является ее объем, который и рассматривают в качестве одного из параметров состояния. Однако объем — это *экстенсивная величина*, т. е. величина при прочих равных условиях пропорциональная количеству вещества в системе. При описании состояния отдельной фазы обычно используют не полные экстенсивные величины, а относят их к 1 моль вещества, т. е. пользуются молярными величинами. В дальнейшем полные и молярные величины будем обозначать одними и теми же буквами, но, например, полный объем системы будет обозначаться V , а молярный объем фазы или гомогенной системы $\bar{V}$.

Между молярным объемом, давлением и температурой существует определенная связь, описываемая *уравнением состояния системы*. Так, уравнение Клапейрона — Менделеева описывает состояние идеального газа, уравнение Ван-дер-Ваальса — взаимосвязь параметров состояния реального газа. Конечно, не для любой системы можно записать уравнение состояния в виде достаточно простой формулы. Но важно, что такая зависимость существует. Иными словами, молярный объем какого-либо вещества при определенном давлении и температуре — величина постоянная. Поэтому уравнение состояния может быть всегда найдено из эксперимента и представлено в виде таблицы значений V , соответствующих разным наборам значений p и T .

Молярный объем конденсированных систем значительно слабее зависит от p и T , чем у газов. В не слишком большой области изменения этих параметров такой зависимостью можно пренебречь. Если необходимо учесть изменения объема твердых тел и жидкостей при изменениях температуры и давления, можно воспользоваться эмпирическими понятиями коэффициента объемного расширения и коэффициента сжимаемости.

Коэффициент объемного расширения — величина, показывающая относительное увеличение молярного объема жидкости при нагревании на 1° :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}.$$

Из этого определения следует, что если при некоторой температуре T_0 молярный объем равен V_0 , то при произвольной температуре T объем

$$V = V_0 e^{(T-T_0)}$$

или, если $\alpha(T-T_0) \ll 1$, то

$$V = V_0 + V_0 \alpha (T - T_0).$$

Коэффициент сжимаемости — величина, показывающая относительное уменьшение объема при увеличении давления на единицу:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp},$$

в силу чего

$$V = V_0 e^{-\beta(p-p_0)},$$

или при $\beta(p-p_0) \ll 1$

$$V = V_0 - V_0 \beta (p - p_0).$$

Значения коэффициента объемного расширения и коэффициента сжимаемости весьма невелики. Например, для воды $\alpha = 0,00021 \text{ K}^{-1}$, а $\beta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$.

§ 9.2. Внутренняя энергия

Все макроскопические свойства системы, рассматриваемые как функции параметров, определяющих состояние системы, называют *функциями состояния системы*. Одна из важнейших функций состояния — *внутренняя энергия*. Внутренней энергией называют ту часть энергии системы, которая не связана с кинетической энергией ее движения как целого и нахождением ее во внешнем силовом поле. Внутренняя энергия складывается из энергии термического возбуждения (энергии поступательного, вращательного, колебательного движения молекул, энергии их электронного возбуждения), энергии химических связей и энергии нековалентных взаимодействий. По определению, внутренняя энергия вещества при данных температуре и давлении не зависит от того, находится ли тело в состоянии покоя или движения.

Внутренняя энергия есть величина экстенсивная, и поэтому в дальнейшем, если это специально не оговорено, речь будет идти о молярной внутренней энергии. Последняя измеряется в Дж/моль и кДж/моль. Физический смысл имеет лишь изменение внутренней энергии, сопровождающее некоторое изменение состояния системы. Поскольку процессы, изучаемые в рамках физической химии, не сопровождаются превращениями атомов, то сравнивать внутренние энергии двух систем можно лишь в случае, если они содержат одинаковое число одинаковых атомов. Можно, например, сравнить внутреннюю энергию 1 моль водорода H_2 с внутренней энергией 2 моль атомарного водорода, внутреннюю энергию 1 моль H_2 и 1 моль Cl_2 с внутренней энергией 2 моль HCl . Но бессмысленно сравнивать внутреннюю энергию 1 моль HCl и 1 моль H_2 .

Чтобы приписать внутренней энергии определенное значение, нужно задать начало отсчета энергии для каждого элемента. Естественно в качестве начала отсчета выбрать энергию 1 моль изолированных (т. е. находящихся в виде идеального газа), покоящихся и невозбужденных атомов элемента. При таком начале отсчета внутренняя энергия покоящихся невозбужденных двухатомных молекул, находящихся в состоянии идеального газа, равна взятой со знаком минус энергии разрыва химической связи, или, точнее, энергии разрыва химических связей в 1 моль молекул. Эту величину называют также *энергией связи*. Отнесенная к одной мо-

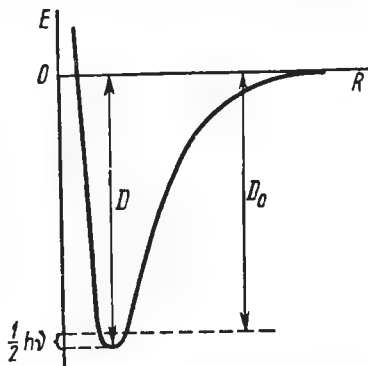


Рис. 61. Соотношение между минимумом кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы D и энергией разрыва связи

лекуле эта величина равна $D - \frac{1}{2}h\nu$, где D — глубина минимума кривой потенциальной энергии молекулы (см. § 4.1); ν — частота колебаний вдоль связи; $\frac{1}{2}h\nu$ — энергия низшего колебательного состояния молекулы (рис. 61). Например, для H_2 энергия разрыва связи равна 431,9 кДж/моль; для Cl_2 — 238,9 кДж/моль; для HCl — 427,3 кДж/моль. Из этих величин видно, что внутренняя энергия за вычетом энергии термического возбуждения для 1 моль H_2 и 1 моль Cl_2 равна в рассматриваемой системе отсчета —670,8 кДж, а энергия 2 моль HCl равна —854,6 кДж, т. е. существенно ниже.

Внутренняя энергия покоящихся многоатомных молекул в состоянии идеального газа равна сумме энергий разрыва всех химических связей в этой молекуле (энергий связей). Эта величина может быть представлена как взятая со знаком минус сумма энергий разрыва отдельных связей в рассматриваемой молекуле и в частицах, образующихся из нее при последовательном разрыве связей. Например, энергия разрыва связи $O-H$ в молекуле H_2O , приводящая к образованию атома H и свободного радикала OH , равна 493,8 кДж/моль. Энергия разрыва связи в двухатомной частице OH равна 423,7 кДж/моль. Следовательно, внутренняя энергия паров воды за вычетом энергии термического возбуждения составляет —917,5 кДж/моль. Из этого примера ясно, что энергия разрыва связи зависит не только от того, между какими атомами эта связь образована, но и от того, в какой частице эта связь находится.

Аналогично внутренняя энергия молекулы этилена за вычетом энергии термического возбуждения может быть вычислена исходя из энергии разрыва двойной связи $C=C$ в этилене, энергии разрыва связи $C-H$ в образующихся двух частицах CH_2 и энергии разрыва связи в свободных радикалах CH . Их значения соответственно 502,1; 535,6 и 334,7 кДж/моль. Учитывая, что при разрыве двойной связи $C=C$ образуются две частицы CH_2 , внутренняя энергия этилена в этой системе отсчета энергии равна

$$-502,1 - 2 \cdot 535,6 - 2 \cdot 334,7 = -2242,7 \text{ кДж/моль.}$$

Однако приведение внутренних энергий к указанному началу отсчета связано для ряда элементов с большими экспериментальными трудностями и не всегда может быть выполнено с достаточной точностью. Поэтому широко используется другой способ количественного описания внутренних энергий веществ, который будет изложен в § 12.3.

Внутренняя энергия есть функция параметров состояния системы. Ее можно, например, рассматривать как функцию температуры и молярного объема. Эту зависимость часто называют *калорическим уравнением состояния* системы. В этом случае зависимость между p , V_m и T называют *термическим уравнением*

состояния. Наиболее важно то, как внутренняя энергия изменяется с температурой. Степень ее изменения можно охарактеризовать соответствующей производной. Поскольку внутренняя энергия есть функция двух переменных, то дифференцирование по температуре проводится при сохранении постоянным значения второго параметра, что указывается нижним индексом у производной. Частная производная по температуре при постоянном объеме называется *изохорной теплоемкостью*:

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_{V = \text{const}}. \quad (9.2)$$

Например, для идеального одноатомного газа энергия теплового движения равна $\frac{3}{2}RT$ и, следовательно, $C_V = \frac{3}{2}R$. Молекулы в идеальном газе не взаимодействуют друг с другом и потому энергия не зависит от того, на каком расстоянии друг от друга они находятся, т. е. от того, в каком объеме сосредоточен газ.

Наряду с внутренней энергией удобно использовать функцию, представляющую собой сумму внутренней энергии и произведения давления на объем (нетрудно убедиться, что это произведение имеет размерность энергии и поэтому может складываться с энергией). Эта функция называется *энтальпией*:

$$H = E + pV. \quad (9.3)$$

Производная от энтальпии по температуре при постоянном давлении называется *изобарной теплоемкостью*:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{p = \text{const}}. \quad (9.4)$$

Например, для одноатомного идеального газа, принимая внутреннюю энергию равной энергии теплового движения, имеем

$$H = \frac{3}{2}RT + pV = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$$

и, следовательно, $C_p = \frac{5}{2}R$.

§ 9.3. Энтропия

Одному макроскопическому состоянию соответствует огромное число различных *микроскопических состояний*, т. е. различных совокупностей состояний частиц, образующих систему. Задать *микроскопическое состояние* макроскопической системы — это значит задать состояние каждой ее частицы. Даже в твердом теле при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, происходит непрерывное изменение состояния отдельных частиц (преимущественно колебательных состояний). Пусть кристалл, образованный N атомами, имеет энергию, соответствующую возбуждению всего-навсего одного атома; поскольку в разные моменты времени эта энергия сосредоточена на разных атомах, то число

различных микроскопических состояний будет равно N . В этом случае речь идет о практически недостижимом макроскопическом состоянии, предельно близком к абсолютному нулю температуры. В любом реальном случае число различных микроскопических состояний, соответствующих определенному макроскопическому состоянию, невообразимо велико. Поэтому можно сказать, что любому макроскопическому состоянию свойственна определенная неупорядоченность. Она резко возрастает при переходе к жидкому и тем более газовому состоянию, так как при этом частицы могут находиться в разных точках системы, иметь различную скорость поступательного движения, различные вращательные состояния.

Число микроскопических состояний, соответствующее определенному макроскопическому состоянию системы, называется *термодинамической вероятностью* ω этого макроскопического состояния. Эта величина — очень важная характеристика системы. Однако она очень неудобна для непосредственного использования. Во-первых, она неимоверно велика, во-вторых, зависит от количества вещества, не пропорционально изменяется с изменением количества вещества. Действительно, разобьем мысленно некоторую систему на две не связанных между собой подсистемы (частицы, составляющие одну из них, ведут себя независимо от того, как ведут себя частицы во второй подсистеме). Любому из ω_1 состояний первой подсистемы может отвечать любое из ω_2 состояний второй подсистемы, и, следовательно, общее число состояний для полной системы (т. е. термодинамическая вероятность состояния этой системы) равно произведению термодинамических вероятностей подсистем: $\omega = \omega_1 \omega_2$. Из этого соотношения видно, что нетрудно получить экстенсивную величину, характеризующую микроскопическую неупорядоченность системы, если вместо термодинамической вероятности воспользоваться ее логарифмом: $\ln \omega = \ln \omega_1 + \ln \omega_2$, т. е. суммарная величина получается сложением величин, характеризующих отдельные части этой системы. Произведение

$$S_n = k \ln \omega, \quad (9.5)$$

где k — постоянная Больцмана, называется *энтропией* системы*. Из сказанного вытекает, что энтропия есть экстенсивная величина, характеризующая степень неупорядоченности макроскопической системы. Единицей измерения энтропии является Дж/К, а единицей молярной энтропии — Дж/К·моль.

Из определения следует, что энтропия — положительная величина; она равна нулю при $\omega = 1$, т. е. если макроскопическому состоянию отвечает одно-единственное микроскопическое состоя-

* Понятие энтропии впервые введено в науку с помощью соотношения (12.20) (см. § 12.4). Формула (9.5) для энтропии была предложена позднее и называется *формулой Больцмана*.

ние. Это наблюдается для кристалла при абсолютном нуле, когда все атомы находятся на самом низком колебательном уровне энергии. Во всех остальных случаях энтропия положительна.

Наряду с внутренней энергией энтропия является важнейшей функцией состояния системы. Рассмотрим ее зависимость от параметров состояния.

Зависимость энтропии от объема может быть обусловлена возможностью перемещения частиц, образующих систему, в предоставленном им пространстве. Этими частицами могут быть либо молекулы газа, свободно перемещающиеся в пределах некоторого сосуда, либо частицы растворенного вещества, перемещающиеся между молекулами растворителя. Все рассматриваемые частицы находятся в одинаковом окружении (такое предположение можно сделать для частиц идеального газа, поскольку они, по определению, не взаимодействуют друг с другом, и для частиц растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе). Каждая из рассматриваемых частиц может находиться в одном из свойственных ей состояний — вращательных, колебательных, электронных. Обозначим полное число этих внутренних состояний частицы $\omega_{\text{вн}}$. Эта величина, естественно, одинакова для всех частиц и не зависит ни от их числа, ни от объема системы.

Частицы могут занимать различные положения в пространстве. Число таких положений носит условный характер, так как зависит от того, какие два достаточно близких положения мы будем считать совпадающими. Однако в любом случае это число пропорционально объему системы V_n и может быть записано как $x = \alpha V_n$, где α — коэффициент пропорциональности. Число способов, которым можно разместить N одинаковых частиц по x разным положениям, называется числом размещений из N по x ; оно равно

$$\frac{x(x-1)(x-2)\dots(x-N+1)}{N!}.$$

Поскольку $x \gg N$, числитель можно с достаточной степенью точности записать как x^N . При каждом таком размещении каждая из частиц может находиться в любом из $\omega_{\text{вн}}$ мыслимых состояний. Общее число разных состояний для системы из N частиц без учета различных размещений в пространстве равно $\omega_{\text{вн}}^N$, а с учетом размещений

$$\mathcal{W} = \omega_{\text{вн}}^N \frac{x^N}{N!}.$$

Последняя величина и есть термодинамическая вероятность макроскопического состояния рассматриваемой системы частиц. Следовательно, энтропия рассматриваемой системы частиц равна

$$\begin{aligned} S_n &= k \ln \mathcal{W} = kN \ln \omega_{\text{вн}} + kN \ln x - k \ln N! = \\ &= kN \ln \omega_{\text{вн}} \alpha + kN \ln V_n - k \ln N! \end{aligned}$$

Если теперь воспользоваться формулой Стирлинга, согласно которой при очень больших N

$$\ln N! = N \ln N - N,$$

а также заменить число частиц N на произведение числа молей n на постоянную Авогадро и объединить произведение kN_A в виде универсальной газовой постоянной, то придем к выражению для энтропии, как функции полного объема:

$$\begin{aligned} S_n &= nR \ln w_{\text{вн}} a + nR \ln V_n - nR \ln(nN_A) - nR = \\ &= nR[(\alpha w_{\text{вн}})/N_A - 1] + nR \ln V_n - nR \ln n. \end{aligned}$$

Эта величина пропорциональна числу молей частиц. Для молярной энтропии получаем зависимость от молярного объема в виде

$$S = S^\circ + R \ln V \quad (9.6)$$

где S° представляет собой выписанную выше комбинацию величин, не зависящих от объема (в то же время S° является функцией температуры, поскольку от температуры зависит число доступных каждой частице внутренних состояний $w_{\text{вн}}$).

Из этой зависимости можно получить зависимость энтропии газа от давления. Заменяя V на RT/p и объединяя не зависящие от давления величины S° и $RT \ln RT$ в одно слагаемое S° , получаем

$$S = S^\circ - R \ln p \quad (9.7)$$

Это выражение можно применять и к отдельному компоненту газовой смеси, если заменить полное давление на парциальное давление некоторого i -го компонента и иметь в виду энтропию 1 моль этого компонента. В этом случае (9.7) следует записать в виде

$$S_i = S_i^\circ - R \ln p_i. \quad (9.8)$$

Применительно к частицам растворенного вещества равенство (9.6) записывают через величину, обратную молярному объему, т. е. через число молей растворенного вещества, приходящихся на единицу объема. Эта величина представляет собой концентрацию растворенного вещества c . Следовательно, для идеального раствора энтропия 1 моль частиц растворенного вещества

$$S = S^\circ - R \ln c \quad (9.9)$$

(естественно, если объем в (9.6) и (9.9) выражен в одних и тех же единицах, то S° совпадает с S°).

Переходя к рассмотрению зависимости энтропии от температуры, прежде всего отметим, что энтропия должна расти с ростом температуры. Действительно, по мере увеличения температуры становится доступным все большее число состояний, так как частицы могут попадать в состояния со все более высокими значениями энер-

гии. Это приводит к увеличению числа микроскопических состояний, соответствующих рассматриваемому макроскопическому состоянию, и тем самым к возрастанию энтропии. Производная от энтропии по температуре при постоянном объеме

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V=\text{const}} = \frac{C_V}{T}. \quad (9.10)$$

Обоснование этого соотношения см. § 12.4.

Энтропия существенно зависит от агрегатного состояния вещества. Ее значение наименьшее для твердого тела. При плавлении происходит скачкообразное возрастание энтропии, поскольку частицы приобретают возможность перемещаться в пространстве и вращаться, т. е. резко возрастает число возможных микроскопических состояний системы. Еще менее упорядоченным состоянием является газ, и испарение сопровождается существенным ростом энтропии вещества. Изменением энтропии сопровождаются и любые другие процессы, если они сопровождаются изменением упорядоченности в системе. Так, энтропия возрастает при диссоциации частиц, т. е. при образовании двух или нескольких частиц из одной. Например, при превращении 1 моль H_2 в атомы H при комнатной температуре энтропия возрастает на 230 Дж/К. Образование полимера из мономеров, например образование белка из аминокислот, сопровождается понижением энтропии (возникает более упорядоченная система). Высоко упорядоченной системой является живая клетка, поэтому ее энтропия много ниже энтропии составляющих ее веществ, взятых в отдельности.

§ 9.4. Состав растворов

При описании раствора помимо задания физических параметров, определяющих его состояние, необходимо задать его состав, т. е. соотношение между количествами веществ, образующих раствор (*компонентов*). Естественно, что состав раствора полностью определен, если заданы числа молей n_i каждого из компонентов, образующих раствор ($i=1, 2, \dots, k$, где k — число компонентов). Числа молей компонентов пропорциональны полному количеству раствора, т. е. являются экстенсивными величинами. В некоторых случаях именно так и описывают состав раствора. Однако чаще все же стараются описывать состав раствора безотносительно к его количеству и пользоваться величинами, характеризующими содержание компонентов в определенном количестве раствора.

Массу компонента, приходящуюся на единицу массы раствора, называют *массовой концентрацией компонента*. Часто ее выражают в процентах, т. е. говорят о массе вещества, приходящейся на 100 единиц массы раствора. Массовой концентрацией состав раствора описывают, если знание числа молекул компонента несущественно либо неизвестна молекулярная масса компонента. Последнее об-

стоятельство не мешает, естественно, взять, скажем, с помощью весов, определенную массу вещества и смешать его с определенным количеством другого компонента (или других компонентов).

Число молей компонента, отнесенное к общему числу молей всех компонентов, называют *молярной долей компонента* x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} = \frac{n_i}{n}, \quad (9.11)$$

где n — общее число молей. Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1. \quad (9.12)$$

Отсюда видно, что для описания состава системы, содержащей k компонентов, нужно задать молярные доли $k-1$ компонента, так как последняя молярная доля автоматически определится из (9.12).

Число молей компонента, приходящееся на единицу объема раствора, называют *молярной концентрацией* или *молярностью*. Чаще всего молярную концентрацию выражают числом молей в литре раствора — моль/л или просто M . Идентичная единица рекомендована в СИ — кмоль/м³. Наряду с ней используются ее доли — ммоль/л (мМ), мкмоль/л (мкМ) и т. д. Молярной концентрацией пользуются главным образом в случае растворенных веществ, применительно к растворителю это понятие используется реже.

В дальнейшем в общих физико-химических уравнениях молярная концентрация будет обозначаться символом c с соответствующим индексом, а для характеристики содержания конкретных химических веществ в растворе — химическим символом частицы, взятым в квадратные скобки (например, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$).

Поскольку при приготовлении раствора исследователь отбирает определенную массу вещества, т. е. фактически готовит раствор определенной массовой концентрации, существенно уметь выражать молярные доли и молярные концентрации через массовую концентрацию. Выведем соответствующие соотношения. Пусть массовая концентрация растворенного вещества γ_B (для простоты ограничимся рассмотрением двухкомпонентной системы). Тогда 1 г раствора, по определению, содержит γ_B г растворенного вещества и $(1-\gamma_B)$ г растворителя. Обозначим молекулярную массу растворителя и растворенного вещества соответственно как M_{r1} и M_{r2} . Тогда число молей растворенного вещества в 1 г раствора составит γ_B/M_{r2} , а число молей растворителя — $(1-\gamma_B/M_{r1})$. Следовательно, молярная доля растворенного вещества составит

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\gamma_B/M_{r2}}{\gamma_B/M_{r2} + (1 - \gamma_B/M_{r1})} = \frac{\gamma_B M_{r1}}{M_{r2} + \gamma_B (M_{r1} - M_{r2})}, \quad (9.13)$$

аналогично молярная доля растворителя равна

$$x_1 = \frac{(1 - \gamma_B) M_{r2}}{M_{r2} + \gamma_B (M_{r1} - M_{r2})}. \quad (9.14)$$

Рассчитаем теперь молярную концентрацию растворенного вещества. Для этого необходимо знать плотность раствора ρ ; 1 г раствора имеет объем $1/\rho$ мл или $1/\rho \cdot 1000$ л. Следовательно, γ_B/M_{r2} молей растворенного вещества приходится на $1/(\rho \cdot 1000)$ литров и молярная концентрация равна

$$c = \frac{1000 \rho \gamma_B}{M_{r2}} \text{ моль/л.} \quad (9.15)$$

Нетрудно вывести и соотношения, позволяющие вычислить массовую или молярную концентрацию, соответствующую определенной доле растворенного вещества x_2 . В этом случае 1 моль раствора содержит x_2 молей растворенного вещества, т. е. $x_2 M_{r2}$ граммов этого вещества и $1 - x_2$ молей, т. е. $(1 - x_2) M_{r1}$ граммов растворителя. Поэтому массовая концентрация

$$\gamma_B = \frac{M_{r2} x_2}{M_{r2} x_2 + M_{r1} (1 - x_2)}. \quad (9.16)$$

Масса 1 моль раствора равна $M_{r2} x_2 + M_{r1} (1 - x_2)$. Если его плотность ρ , то объем, занимаемый 1 моль раствора,

$$V = \frac{M_{r2} x_2 + M_{r1} (1 - x_2)}{\rho}.$$

Отсюда число молей растворенного вещества на 1 л, т. е. на 1000 см^3 раствора, составляет

$$c = \frac{1000 x_2 \rho}{M_{r2} x_2 + M_{r1} (1 - x_2)}. \quad (9.17)$$

Состав смесей идеальных газов часто характеризуют *парциальным давлением* компонентов смеси. Под парциальным давлением некоторого компонента понимают давление, которое создавал бы этот компонент, помещенный в тот же объем, при той же температуре, в отсутствие остальных компонентов смеси. Парциальное давление компонента может быть записано с помощью уравнения Клапейрона — Менделеева в виде

$$p_i = \frac{n_i}{V_n} RT, \quad (9.18)$$

где n_i — число молей компонента. Поскольку

$$\sum n_i = n,$$

суммарное давление идеального газа равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов:

$$p = \frac{n}{V_n} RT = \frac{\sum n_i}{V_n} RT = \sum p_i.$$

Уравнение (9.18) можно записать в виде

$$p_i = c_i RT, \quad (9.19)$$

где c_i — число молей в единице объема, т. е. объемная концентрация компонента.

В некоторых разделах физической химии для описания содержания растворенного вещества используют еще одну величину — *моляльность*. Эта величина показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на 1 кг растворителя. Для разбавленных водных растворов эта величина мало отличается от молярной концентрации. В общем случае отношение молярной концентрации c к моляльности b_B для бесконечно разбавленного раствора равно плотности растворителя

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{c}{b_B} = \rho.$$

В отличие от молярности моляльность не изменяется при изменении давления и температуры, поскольку зависит от количества компонентов. В то же время молярность одного и того же раствора будет хотя и в незначительной степени изменяться при изменении внешних условий — уменьшаться при расширении раствора в результате нагревания и увеличиваться при сжатии в результате охлаждения или повышения давления. Тем самым молярность не очень удобно использовать в качестве независимой переменной для задания состояния системы.

Проводя рассуждения, аналогичные тем, которые были использованы для вывода выражений (9.15) и (9.17) для молярной концентрации, нетрудно выразить моляльность через массовую концентрацию в виде

$$b_B = \frac{1000 \gamma_B}{(1 - \gamma_B) M_{r2}} \quad (9.20)$$

и через молярную долю растворенного вещества:

$$b_B = \frac{1000 x_2}{(1 - x_2) M_{r2}}. \quad (9.21)$$

§ 9.5. Парциальные молярные величины

Все рассмотренные в предыдущих параграфах экстенсивные величины — объем, внутренняя энергия, энтальпия, изохорная и изобарная теплоемкости, энтропия — характеризуют в целом неко-

торую рассматриваемую фазу независимо от того, представляет ли она собой чистое вещество или раствор. Исходя из чисто физических соображений, нельзя разбить какое-либо из этих свойств на свойства отдельных компонентов. Действительно, объем системы складывается из объема, занимаемого отдельными молекулами (строго говоря, и это понятие несколько условно), и пустого пространства, разделяющего молекулы. Последнее заведомо не принадлежит ни одному из компонентов по отдельности, оно является «собственностью» системы в целом. Поэтому распределить его между компонентами можно лишь некоторым искусственным способом. То же можно сказать и о внутренней энергии системы, поскольку она включает энергию нековалентных взаимодействий, принадлежащую совокупности взаимодействующих частиц, а не одной из них в отдельности.

Между тем при рассмотрении поведения отдельных компонентов раствора при переходе из одной фазы в другую или при химических превращениях существенно располагать количественными характеристиками именно применительно к отдельным компонентам. С этой целью в теории растворов вводится понятие *парциальная молярная величина*. Поясним это понятие на примере двухкомпонентной системы.

Пусть Φ — экстенсивное свойство раствора. Оно есть функция двух физических параметров состояния, в качестве которых в теории растворов всегда используют p и T , и чисел молей обоих компонентов n_1 и n_2 . Парциальными молярными величинами, характеризующими долю от общего свойства, приходящуюся на 1 моль каждого из компонентов, называются частные производные

$$\bar{\Phi}_1 = \left(\frac{d\Phi}{dn_1} \right)_{p, T, n_2 = \text{const}}; \quad \bar{\Phi}_2 = \left(\frac{d\Phi}{dn_2} \right)_{p, T, n_1 = \text{const}}. \quad (9.22)$$

Хотя парциальные молярные величины определяются через суммарное свойство системы, зависящее от абсолютных количеств компонентов смеси, сами они относятся к интенсивным величинам и зависят только от p , T и молярной доли одного из компонентов, например первого — x_1 (молярная доля второго компонента равна $1 - x_1$, т. е. не является дополнительной независимой переменной). Действительно, суммарное свойство раствора можно записать как произведение молярной величины этого свойства $\Phi(p, T, x_1)$ на полное число молей раствора:

$$\Phi = (n_1 + n_2) \Phi(p, T, x_1). \quad (9.23)$$

Так как $x_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$, то, применяя определение понятия парциальной молярной величины (9.22) к соотношению (9.23), необходимо рассматривать Φ как функцию $x_1(n_1)$ или $x_1(n_2)$ и дифференцировать Φ по n_1 или n_2 как функцию от функции. Следовательно,

$$\left(\frac{d\Phi_n}{dn_1}\right)_{n_2=\text{const}} = \frac{d\Phi_n}{dx_1} \frac{dx_1}{dn_1} = \frac{d\Phi_n}{dx_1} \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2};$$

$$\left(\frac{d\Phi_n}{dn_2}\right)_{n_1=\text{const}} = \frac{d\Phi_n}{dx_1} \frac{dx_1}{dn_2} = -\frac{d\Phi_n}{dx_1} \frac{n_1}{(n_1+n_2)^2}$$

(в этом параграфе для упрощения записи не будет больше указываться, что дифференцирование проводится при постоянных p и T). Следовательно,

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_1 &= \left(\frac{d\Phi_n}{dn_1}\right)_{n_2=\text{const}} = \Phi(p, T, x_1) + (n_1+n_2) \left(\frac{d\Phi}{dn_1}\right)_{n_2=\text{const}} = \\ &= \Phi(p, T, x_1) + \frac{n_2}{n_1+n_2} \frac{d\Phi}{dx_1}; \\ \bar{\Phi}_2 &= \left(\frac{d\Phi_n}{dn_2}\right)_{n_1=\text{const}} = \Phi(p, T, x_1) + (n_1+n_2) \left(\frac{d\Phi}{dn_2}\right)_{n_1=\text{const}} = \\ &= \Phi(p, T, x_1) - \frac{n_1}{n_1+n_2} \frac{d\Phi}{dx_1}\end{aligned}$$

или окончательно, выражая отношения чисел молей через молярную долю первого компонента x_1 ,

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_1 &= \Phi(p, T, x_1) + (1-x_1) \frac{d\Phi}{dx_1}; \\ \bar{\Phi}_2 &= \Phi(p, T, x_1) - x_1 \frac{d\Phi}{dx_1}.\end{aligned}\tag{9.24}$$

Таким образом, получены для парциальных молярных величин $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ выражения, не зависящие от количеств компонентов, а только от их соотношения. Эти выражения наряду с основным определением (9.22) могут быть использованы для расчета парциальных молярных величин исходя из зависимости суммарного свойства раствора от состава.

Умножая первое из выражений (9.24) на n_1 , а второе на n_2 и складывая их, после несложных преобразований получаем

$$\Phi_n = n_1 \bar{\Phi}_1 + n_2 \bar{\Phi}_2.\tag{9.25}$$

Отсюда видно, что суммарное свойство системы складывается из парциальных молярных величин для отдельных компонентов, умноженных на числа молей этих компонентов.

Для раствора, содержащего произвольное число компонентов k , парциальное молярное свойство i -го компонента вводится с помощью определения

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{d\Phi_n}{dn_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i} = \text{const}}.\tag{9.26}$$

Проводя аналогичные, но несколько более громоздкие выкладки, можно показать, что суммарное свойство выражается через парциальные молярные свойства компонентов таким же образом, т. е.

$$\Phi_n = n_1 \bar{\Phi}_1 + n_2 \bar{\Phi}_2 + \dots + n_k \bar{\Phi}_k = \sum n_i \bar{\Phi}_i. \quad (9.27)$$

Из общего определения (9.26) следует, что при введении в раствор при неизменных давлении и температуре dn_i молей i -го компонента суммарное свойство Φ_n изменяется на величину

$$d\Phi_n = \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (9.28)$$

При введении в раствор одновременно нескольких компонентов (или при изменении числа молей компонентов в результате химической реакции) эти изменения суммируются. Например, для двухкомпонентной системы при изменении чисел молей компонентов соответственно на dn_1 и dn_2

$$d\Phi_n = \bar{\Phi}_1 dn_1 + \bar{\Phi}_2 dn_2. \quad (9.29)$$

Если dn_1 и dn_2 не пропорциональны их содержанию в растворе, то происходит изменение состава раствора и, следовательно, изменяются и сами функции $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$. В этом случае из (9.25) следует, что

$$d\Phi_n = \bar{\Phi}_1 dn_1 + n_1 d\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2 dn_2 + n_2 d\bar{\Phi}_2. \quad (9.30)$$

Сопоставление (9.29) и (9.30) показывает, что

$$n_1 d\bar{\Phi}_1 + n_2 d\bar{\Phi}_2 = 0. \quad (9.31)$$

Это соотношение известно как *уравнение Гиббса — Дюгема*. Если поделить это уравнение на полное число молей и заменить дифференциалы производными по молярной доле одного из компонентов, например по x_1 , то (9.31) переписется в виде

$$x_1 \frac{d\bar{\Phi}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{\Phi}_2}{dx_2} = 0. \quad (9.32)$$

Отсюда следует, что парциальные молярные величины не являются независимыми функциями. Зная зависимость $\bar{\Phi}_1(x_1)$, можно найти производную $d\bar{\Phi}_2/dx_1$ и с помощью интегрирования вычислить функцию $\bar{\Phi}_2(x_1)$. Пример использования этой зависимости приводится в § 13.2.

Заметим, что выше (§ 9.3) без специальных оговорок были уже использованы понятия парциальной молярной энтропии, когда говорилось об энтропии растворенного вещества в идеальном растворе. Строго говоря, выражение (9.9) для зависимости энтропии от концентрации следует записывать в виде

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^0 - R \ln c_i. \quad (9.33)$$

В силу свойств операции дифференцирования для парциальных молярных величин сохраняются все связи, существующие между суммарными свойствами, если они линейны относительно экстенсивных величин. Например, для парциальной молярной энтальпии выполняется условие (9.3)

$$\bar{H}_i = \bar{E}_i + p\bar{V}_i.$$

Рассмотрим пример расчета парциальной молярной величины по (9.24). Рассчитаем парциальный молярный объем компонентов в смеси воды и этилового спирта, содержащей 20 мас. долей, % этанола, т. е. в смеси с массовой концентрацией спирта $\gamma_B = 0,20$. Плотность раствора измеряется с высокой степенью точности. Поскольку необходимо найти значение производной dV/dx_1 , для ее оценки можно использовать данные по плотности не только интересующего нас раствора, но и растворов с близкими значениями концентраций, например с $\gamma_B = 0,18$ и $\gamma_B = 0,22$. Из значений γ_B по (9.14) легко вычисляется молярная доля воды x_1 . Для вычисления молярного объема учтем, что 1 г смеси имеет удельный объем, равный $1/\rho$, и содержит γ_B г спирта с молекулярной массой 46, т. е. $\gamma_B/46$ молей спирта и $(1 - \gamma_B)/18$ молей воды, т. е. всего $[\gamma_B/46 + (1 - \gamma_B)/18]$ молей веществ. Поэтому молярный объем

$$V = \frac{1/\rho}{\gamma_B/46 + (1 - \gamma_B)/18}. \quad (9.34)$$

Ниже приводятся значения ρ , соответствующие трем указанным значениям γ_B и вычисленные с помощью соотношений (9.14) и (9.34) значения x_1 и V :

γ_B	0,18	0,20	0,22
ρ , г/см ³	0,9713	0,9686	0,9659
x_1	0,9209	0,9109	0,9006
V , см ³ /моль	20,812	21,160	21,517

Вместо dV/dx_1 можно воспользоваться приближенной величиной $\Delta V/\Delta x_1$, взятой в интервале изменений с центром в интересующей нас точке $\gamma_B = 0,20$:

$$\frac{dV}{dx_1} \approx \frac{\Delta V}{\Delta x_1} = \frac{21,517 - 20,812}{0,9006 - 0,9209} = \frac{0,705}{-0,203} = -34,7 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Следовательно, для $\gamma_B = 0,20$

$$\bar{V}_1 = 21,160 + (1 - 0,9109)(-34,7) = 18,06 \text{ см}^3/\text{моль};$$

$$\bar{V}_2 = 21,160 - 0,9109(-34,7) = 52,80 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Для сравнения приведем значения молярного объема чистой воды $V_1 = 18,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ и молярного объема чистого этанола $V_2 = 58,3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Видно, что в водно-спиртовой смеси рассмотренного состава парциальный молярный объем воды близок к молярному объему чистой воды, в то время как для этилового спирта наблюдается отчетливое различие — парциальный молярный объем спирта в этой смеси заметно ниже, чем молярный объем чистого спирта. В соответствии с этим при смешении воды и спирта в массовом соотношении 4:1 будет наблюдаться уменьшение объема смеси по сравнению с суммой объемов чистых жидкостей.

В заключение отметим, что для однокомпонентной системы парциальная молярная величина совпадает с молярной величиной соответствующего свойства чистого вещества. Это нетрудно видеть из определения (9.26).

Подавляющая часть сведений о строении и свойствах вещества получена из эксперимента. Другой возможный путь — теоретическое предсказание строения и свойств — может быть эффективен, если основан на достаточно хорошо обоснованной теории. Основным критерием правильности теории служит эксперимент, точнее совпадение предсказаний теории с данными эксперимента. Экспериментальные методы имели решающее значение для становления физической химии, они имеют столь же важное значение для ее дальнейшего развития.

Физическая химия располагает гигантским арсеналом экспериментальных подходов к изучению строения вещества и составляющих его частиц. В рамках нашего курса не представляется возможным не только описать все эти методы, но даже дать достаточно полное их перечисление. Можно, однако, выделить несколько методов, нашедших особенно широкое применение в различных областях химии. В настоящей главе кратко рассмотрены эти методы, лежащие в их основе физические принципы и основные области их применения. Общее для всех описываемых методов то, что они основаны на взаимодействии вещества и электромагнитного излучения. Поэтому вначале вспомним некоторые основные сведения из физики электромагнитного излучения.

§ 10.1. Электромагнитное излучение и вещество

Электромагнитное излучение, частным случаем которого является видимый свет, представляет собой колебания электромагнитного поля, распространяющиеся в вакууме со скоростью $c = 3 \cdot 10^8$ м/с. Они характеризуются длиной волны λ и частотой колебаний ν , которые связаны между собой соотношением

$$c = \lambda \nu. \quad (10.1)$$

Обе величины в равной мере могут быть использованы как характеристики электромагнитного излучения. Наряду с этим часто используют величину $1/\lambda$, обозначаемую через ω и называемую *волновым числом*. Волновое число и частота пропорциональны друг другу.

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. Оно распространяется как волна, но испускается и поглощается веществом строго определенными порциями — в виде квантов определенной энергии. Связь между энергией поглощаемого или испускаемого кванта и частотой соответствующего ему излучения дается *формулой Планка*

$$E = h\nu, \quad (10.2)$$

где h — постоянная Планка. Таким образом, имеется однозначная количественная связь между энергией квантов и волновыми характеристиками излучения.

Испускание электромагнитных колебаний или их поглощение происходит в тех случаях, когда в системе осуществляется переход из одного состояния в другое, отличающееся по энергии, или, как иногда говорят, переход с одного энергетического уровня на другой. Частоты испускаемого или поглощаемого излучения при переходе частицы из одного состояния в другое связаны с энергиями этих состояний соотношением

$$\nu = (E_2 - E_1)/h. \quad (10.3)$$

Если среди многочисленных состояний частицы нельзя найти пару таких, чтобы разность их энергий равнялась $h\nu$, то излучение с частотой ν , согласно этой формуле, не должно поглощаться веществом, построенным из этих частиц.

Каждое вещество характеризуется набором различных состояний образующих его частиц — электронных, колебательных, вращательных и др. Поэтому любое вещество способно поглощать или излучать электромагнитное излучение. Однако набор поглощаемых и испускаемых частот определяется природой вещества. Этот набор называют соответственно *спектром поглощения* или *спектром испускания* вещества.

Часто в понятие спектра помимо набора присутствующих в нем частот (или длин волн) вкладывают также сведения об интенсивности испускания или поглощения излучения. Интенсивность испускания естественно характеризовать числом квантов испускаемых единицей количества вещества в единицу времени. Что касается интенсивности поглощения, то это понятие требует несколько более детального рассмотрения.

Пусть плоскопараллельный пучок излучения с длиной волны λ проходит через слой вещества толщиной x . Обозначим начальную интенсивность пучка (интенсивность падающего излучения) через I_0 . В каждом малом слое толщиной dx поглощение происходит тем более интенсивно, чем больше квантов излучения падает на вещество и чем больше имеется поглощающего вещества в этом слое. Интенсивность поглощения в слое dx можно охарактеризовать величиной $-dI$ (убыль интенсивности излучения). Сама интенсивность в этом слое есть некоторая величина I , зависящая от положения этого слоя, т. е. от координаты x . Количество поглощающего вещества пропорционально его концентрации c и толщине слоя dx . Если обозначить коэффициент пропорциональности как $2,303\epsilon$, то можно записать: $-dI = 2,303\epsilon I c dx$ или $-d \ln I = 2,303\epsilon c dx$. Интегрируя это выражение по всей толщине поглощающего слоя и принимая во внимание, что при $x=0$ $I=I_0$, а на выходе из вещества I

есть интенсивность излучения, прошедшего через вещество, нетрудно получить

$$I = I_0 e^{-2,303 \epsilon c x} = I_0 10^{-\epsilon c x}. \quad (10.4)$$

Величина ϵ , характеризующая способность вещества к поглощению света определенной длины волны, называется *молярным коэффициентом экстинкции*. В СИ единицей измерения ϵ является $(\text{кмоль/м}^3)^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Если длина измеряется в см, а концентрация — в моль/л, то единицей измерения ϵ является л $(\text{моль} \cdot \text{см})^{-1}$. Поскольку число молей в литре равно числу ммольей в мл, т. е. в 1 см^3 , можно ту же единицу записать в виде $\text{см}^2/\text{ммоль}$. По физическому смыслу молярный коэффициент экстинкции в этой системе единиц есть число, показывающее, на какой площади нужно разместить 1 ммоль ($6,02 \cdot 10^{20}$ молекул) вещества, чтобы при прохождении излучения через такую поверхность интенсивность излучения упала бы в 10 раз.

Соотношение (10.4) часто записывают в продолгарифмированной форме, введя понятие *оптической плотности* слоя вещества, как десятичного логарифма отношения интенсивности падающего на вещество излучения к интенсивности прошедшего излучения:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (10.5)$$

При этом

$$D = \epsilon c x. \quad (10.6)$$

Это соотношение известно как *закон Ламберта — Бера*.

Молярный коэффициент экстинкции — функция длины волны, и зависимость $\epsilon(\lambda)$ служит количественной характеристикой спектра вещества.

Спектр частот излучения или поглощения отражает возможные переходы между состояниями частиц вещества, а сами эти состояния определяются его строением. Поэтому спектры содержат богатую информацию о различных аспектах строения частиц и спектральные методы являются важнейшим инструментом исследования строения вещества. При этом в разных диапазонах частот (длин волн) проявляются различные классы состояний частиц.

В результате переходов между различными состояниями ядер возникает γ -излучение. Его энергия имеет порядок энергии связи ядра, т. е. порядок мегаэлектрон-вольт.

Энергия в тысячи или десятки тысяч электрон-вольт типична для электронов на внутренних электронных слоях атомов. Рентгеновское излучение возникает при переходе электронов с внешнего электронного слоя на один из внутренних или между внутренними электронными слоями. На этом основан классический способ получения рентгеновского излучения. Ускоренные полем в несколько тысяч или десятков тысяч вольт электроны ударяются в анод и выбивают

электроны из внутренних слоев атомов материала анода. Атомы переходят в возбужденное состояние, а на внутреннем электронном слое образуются вакансии. Возвращение в основное состояние сопровождается испусканием кванта рентгеновского излучения. Взаимодействует рентгеновское излучение также в первую очередь с внутренними электронами. Поэтому способность вещества поглощать рентгеновские лучи в большой мере зависит от числа электронов на внутренних электронных слоях. Органические соединения, построенные из водорода и элементов второго периода периодической системы, слабо поглощают рентгеновское излучение, так как водород вообще не имеет внутренних электронов, а остальные элементы имеют их только по два в атоме. Хорошо известно, что кости, богатые кальцием и фосфором — элементами четвертого и третьего периодов, уже существенно менее прозрачны для рентгеновского излучения. Тяжелые металлы, например свинец, представляют надежную защиту от рентгеновского излучения. Поскольку внутренние электроны принимают незначительное участие в формировании молекулярных орбиталей, спектры рентгеновского излучения характеризуют в первую очередь сами атомы, а не молекулы, в которые эти атомы входят. Лишь в последние годы, после создания более чувствительных приборов, началось интенсивное развитие рентгеновской спектроскопии молекул, приведшее к выявлению определенной зависимости спектров поглощения рентгеновского излучения от структуры молекул, в первую очередь от типа гибридизации атомных орбиталей.

Изменениям состояний электронов, находящихся на внешнем электронном слое, представляющих наибольший интерес для химиков, соответствуют энергии в несколько электрон-вольт, что отвечает длинам волн ультрафиолетового и видимого, а в отдельных случаях и инфракрасного излучений в диапазоне, непосредственно примыкающем к видимой области (ближняя инфракрасная область). Спектральные исследования в этой области длин волн электромагнитного излучения называют *электронной спектроскопией*. Она чрезвычайно широко используется в химических исследованиях.

Переходам между колебательными состояниями соответствует средняя инфракрасная область, характеризуемая частотами 10^{13} — 10^{14} Гц и длинами волн соответственно 3000—30 000 нм. *Колебательная спектроскопия* также очень широко используется в химии и будет рассмотрена в дальнейшем более подробно.

Вращательные переходы отвечают энергиям и частотам, находящимся на границе инфракрасной области и области радиочастот. Значимость этого диапазона частот как такового для химии мала по сравнению с электронной и колебательной спектроскопией. Однако в сочетании с действием магнитного поля на вещество радиоспектроскопия позволила создать чрезвычайно эффективные мето-

ды исследования строения вещества — магнитную радиоспектроскопию — методы магнитного резонанса.

В табл. 20 приведены частотные и энергетические характеристики электромагнитного излучения для ряда длин волн с указанием диапазона, к которому относятся эти длины волн. Для полноты картины диапазон длин волн распространен вплоть до звуковых частот.

Т а б л и ц а 20. Некоторые характеристики электромагнитного излучения

Длина волны, нм	Частота, Гц (с ⁻¹)	Волновое число, см ⁻¹	Энергия кванта, эВ	Область излучения
0,001	3·10 ²⁰	10 ¹⁰	1,3·10 ⁶	γ-Излучение
0,1	3·10 ¹⁸	10 ⁸	1,3·10 ⁴	Рентгеновское
100	3·10 ¹⁵	10 ⁵	13	Жесткое ультрафиолетовое
500	6·10 ¹⁴	2·10 ⁴	2,6	Видимый свет
1000	3·10 ¹⁴	10 ⁴	1,3	Инфракрасная область
10 ⁴	3·10 ¹³	10 ³	0,13	ближняя
10 ⁵	3·10 ¹²	10 ²	0,013	средняя
10 ⁷ (1 см)	3·10 ¹⁰	1	1,3·10 ⁻⁴	дальняя
10 ⁹ (1 м)	3·10 ⁸	10 ⁻²	1,3·10 ⁻⁶	Микроволновое
10 ¹² (1 км)	3·10 ⁵	10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁹	Радиоволны (УКВ)
10 ¹⁵ (1000 км)	3·10 ²	10 ⁻⁸	1,3·10 ⁻¹²	Длинные радиоволны
				Звуковая частота

§ 10.2. Электронная спектроскопия

Электронная спектроскопия, как уже указывалось, это спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Спектры испускания в этой области можно получить, нагревая вещество до высоких температур, при которых за счет термического возбуждения оказываются в достаточной мере заселенными электронно-возбужденные состояния частиц. При переходе частиц с более высокого в более низкое по энергии возбужденное или основное состояние испускаются кванты видимого или ультрафиолетового излучения. Поскольку при высоких температурах большинство молекул разлагается, спектры испускания исследуются преимущественно для некоторых простых достаточно прочных многоатомных частиц и атомов. Рассмотрим несколько подробнее вопрос о спектрах испускания атомов на примере атомов водорода.

Согласно уравнению (3.4) энергия кванта света, испускаемого при переходе электрона в атоме водорода из состояния с главным квантовым числом n_j в состояние с главным квантовым числом $n_i < n_j$, равна

$$E_{ij} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

и, следовательно, волновое число испускаемого электромагнитного излучения

$$\omega_{ij} = \frac{E_{ij}}{hc} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right), \quad (10.7)$$

где R — постоянная величина, равная $1,0974 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и называемая константой Ридберга.

Очевидно, что спектр излучения атомарного водорода является дискретным, т. е. излучение характеризуется набором частот (волновых чисел, длин волн), определяемых соотношением (10.7) при различных комбинациях целых чисел n_i и n_j . Среди этих частот имеются и частоты, соответствующие различным участкам спектра видимого света. Например, характеристики излучения при переходе электрона на энергетический уровень с $n_i=2$ с уровней, где $n_j=3, 4$ и 5, следующие:

Переход $n_j \rightarrow n_i$	3 $\rightarrow$ 2	4 $\rightarrow$ 2	5 $\rightarrow$ 2
ω , см^{-1}	$1,53 \cdot 10^4$	$2,06 \cdot 10^4$	$2,31 \cdot 10^4$
λ , нм	655	486	437
Область видимого спектра . .	красная	зеленая	синяя

Простейший способ проанализировать спектральный состав излучения состоит в том, что свет фокусируют на узкую прямоуголь-

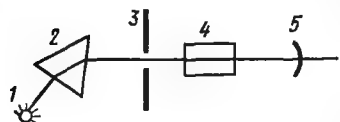


Рис. 62. Принципиальная схема спектрофотометра:

1 — источник света; 2 — поворачивающаяся призма; 3 — щель; 4 — кювета с веществом; 5 — фотозэлемент

ную щель, пропускают через призму и фотографируют на фотопластинку. В результате разного преломления света разной длины волны на пластинке получается несколько изображений щели в виде серии линий, отвечающих различным длинам волн испускаемого излучения. Такие спектры называются *линейчатыми спектрами*.

Для атомов характерны именно линейчатые спектры, причем каждый

атом характеризуется своим набором линий, соответствующим набору энергетических уровней (набору термов), свойственных данному атому. Исследуя спектры испускания, можно определить элементный состав веществ. Для этого нагревают исследуемый образец вещества до такой температуры, чтобы вещество разложилось на атомы, фотографируют или записывают каким-либо способом испускаемый спектр частот и сравнивают его с набором описанных в справочниках линейчатых спектров элементов. Это делается с помощью специальных приборов — пламенных фотометров, которые сейчас с успехом применяются вместо трудоемких химических процедур качественного анализа элементного состава веществ.

Для изучения молекул, в особенности достаточно сложных и не выдерживающих нагревания до больших температур, используют в основном абсорбционную спектроскопию, т. е. записывают спект-

ры поглощения с помощью специальных приборов — спектрофотометров (рис. 62).

Неотъемлемой частью любого спектрофотометра является монохроматор — устройство, позволяющее получать излучение определенной длины волны (монохроматическое излучение). В качестве источника излучения применяется специальная лампа, дающая свет, содержащий набор квантов со всевозможными частотами в некотором диапазоне, «белый» свет. В зависимости от выбранного диапазона используют либо водородные лампы, дающие ультрафиолетовое излучение, либо лампы накаливания, излучающие в видимой области. Пучок света фокусируют с помощью специальной оптической системы и далее пропускают его через призму или дифракционную решетку, после чего направляют на узкую щель, которая в зависимости от угла поворота призмы или решетки вырезает излучение определенной длины волны.

После прохождения через монохроматор и кювету с исследуемым веществом пучок света попадает на фотозадающий элемент (фотозадающий умножитель), который измеряет его интенсивность. Практически современные приборы сразу же показывают значение оптической плотности или даже записывают его на специальной бумаге. Меняя длину волны монохроматического света поворотом призмы или дифракционной решетки, можно измерить оптическую плотность как функцию длины волны, т. е. получить спектр вещества.

Спектр поглощения должен содержать набор тех же линий, что представлены в спектре испускания. Спектр молекул получается более сложным. Это связано с тем, что для молекул как энергия основного состояния, так и энергия электронно-возбужденных состояний, образующихся в результате поглощения излучения, не являются столь определенными величинами, как для атомов. Они характеризуются набором возможных значений энергии колебаний и вращения молекулы. Поэтому вместо одной линии в спектре поглощения молекулы каждому электронному переходу соответствует множество линий, отвечающих различным многочисленным вариантам сопутствующих переходов между колебательными и вращательными состояниями молекулы. Практически, за исключением спектров поглощения простейших многоатомных частиц, находящихся в газовой фазе (когда отсутствуют дополнительные возмущения, вносимые нековалентными взаимодействиями), все линии, соответствующие одному электронному переходу, сливаются в более или менее широкую полосу поглощения. В качестве примера на рис. 63 приведен спектр поглощения бензола в окрестности 260 нм.

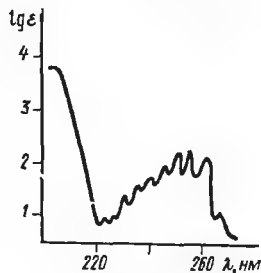


Рис. 63. Спектр поглощения бензола в гептане в области 260 нм

Видна одна основная полоса поглощения, на фоне которой просматривается несколько максимумов, соответствующих различным колебательным переходам.

Каждое химическое соединение обладает своим индивидуальным спектром. Сравнивая спектр некоторого вещества со спектрами известных соединений, можно опознать, или, как говорят химики, идентифицировать вещество по его спектру поглощения. В настоящее время в специальных банках данных, записанных в памяти электронно-вычислительных машин, собраны сведения о спектрах сотен тысяч различных соединений, и идентификация вещества по спектрам может быть оперативно проведена с помощью ЭВМ.

Измеряя оптическую плотность раствора, содержащего вещество с известным спектром поглощения, т. е. известной зависимостью коэффициента экстинкции ϵ от длины волны λ , нетрудно определить его концентрацию в растворе. Для этого достаточно измерить оптическую плотность при одной длине волны [обычно для этого проводят измерение при длине волны, соответствующей максимуму на кривой $\epsilon(\lambda)$] в кювете известной толщины. Соотношение (10.6) сразу же дает значение концентрации c . В связи с этим спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области является важным методом определения концентраций веществ (количественного анализа).

Возможность спектральных исследований того или иного вещества в значительной мере определяется наличием достаточно интенсивного поглощения в удобном для измерений диапазоне длин волн. Этот диапазон начинается примерно с 200 нм и выше, так как при более коротких длинах волн возникают сложности, связанные с выбором материала для кювет, призм, с поглощением азота и кислорода воздуха и т. п. Положение максимума поглощения для разных веществ различно. Однако можно высказать некоторые общие соображения о смещении максимума в зависимости от структуры вещества.

Наиболее длинноволновый максимум поглощения, естественно, соответствует переходу электрона между двумя наиболее близко расположенными энергетическими уровнями молекулы. Следовательно, это должен быть переход электрона с наивысшей заполненной на наиминимумую незаполненную молекулярную орбиталь.

Для соединений с двухэлектронными химическими связями электроны могут находиться либо на σ -орбиталях, либо на π -орбиталях, либо в виде неподеленных пар на соответствующих атомных орбиталях (n -орбиталях). На рис. 64 схематически представлено относительное расположение энергетических уровней для этих трех орбиталей, а также для ближайших вакантных разрыхляющих орбиталей σ^* и π^* . Вакантная π^* -орбиталь, как уже говорилось при рассмотрении строения двухатомных молекул, расположена по энергии ниже σ^* -орбитали.

Из энергетической диаграммы (рис. 64) видно, что наиболее коротковолновых переходов следует ожидать в случае молекул, име-

ющих только σ -связи и не содержащих неподеленные пары электронов. К таким соединениям, например, относятся насыщенные углеводороды. И действительно, насыщенные углеводороды поглощают электромагнитное излучение только в далекой ультрафиолетовой области, причем возбуждение означает переход одного из электронов на разрыхляющую σ^* -орбиталь, т. е. разрушение химической связи. Существенно меньше расстояние между верхней заполненной и низшей вакантной орбиталью у соединений, содержащих кратные связи или атомы с неподеленной парой электронов. В первом случае электронное возбуждение возможно в результате

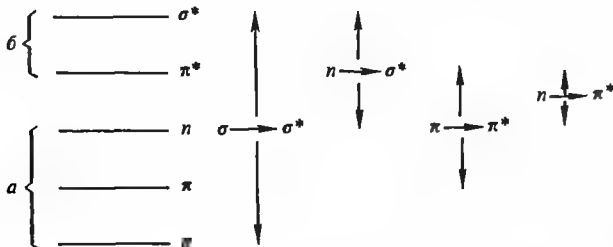


Рис. 64. Схема электронных переходов между различными типами атомных и молекулярных орбиталей:
а — заполненные в основном состоянии орбитали; б — вакантные орбитали

перехода электрона с π -орбитали на разрыхляющую π^* -орбиталь. Во втором случае возможен переход одного из электронов неподеленной пары на σ^* -орбиталь. В качестве примера соединения с переходом первого типа можно привести углеводород $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, у которого максимум поглощения находится при 225 нм. К соединениям второго типа относятся метиламин CH_3NH_2 с максимумом поглощения УФ-излучения при 215 нм и метилиодид CH_3I с максимумом поглощения 259 нм. Наконец, если молекула содержит кратную связь, в образовании которой принимает участие атом, имеющий неподеленную пару электронов, то становится возможным переход электрона неподеленной пары на π^* -орбиталь, что приводит к еще большему сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область, например максимум поглощения уксусного альдегида $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ находится при 294 нм, азометана $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ при 340 нм.

Как правило, существенно ближе, чем в случае двухцентровых молекулярных орбиталей, располагаются друг к другу энергетические уровни системы многоцентровых орбиталей. Поэтому сокращается, по сравнению с соединениями с изолированными кратными связями, расстояние между высшим заполненным и низшим незаполненным уровнями энергии у соединений с системой сопряженных кратных связей. Эти соединения служат типичным примером

молекул с многоцентровыми орбиталями, обладают максимумами поглощения в близкой ультрафиолетовой области, а при достаточно большом числе атомов, участвующих в формировании многоцентровых орбиталей, даже в видимой области. В последнем случае соединение окрашено. Поэтому многие органические соединения с большим числом сопряженных кратных связей окрашены в различные цвета. Целый ряд таких соединений используется в качестве органических красителей.

§ 10.3. Колебательная спектроскопия

Колебательная инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) наряду с электронной спектроскопией в видимой и ультрафиолетовой области — один из важных источников информации о строении молекул. Для получения инфракрасных спектров поглощения используют специальные приборы — инфракрасные спектрометры. Принцип действия их сходен с принципом действия спектрофотометров. Однако для этой области спектра используются специфические источники излучения, специфические методы регистрации излучения и специальные материалы для призм и кювет.

ИК-излучение получают от штифта, нагретого до температуры ниже температуры свечения, при которой штифт испускает квантовое излучение с разнообразным набором волновых чисел порядка 10^2 — 10^3 см⁻¹. Пользуются призмами и кюветами из материалов, не содержащих ковалентные связи, так как ковалентные связи поглощают инфракрасное излучение в указанном диапазоне волновых чисел и, следовательно, непрозрачны для ИК-излучения. Материалом для призм могут служить ионные кристаллы галогенидов щелочных металлов. Простейшим, хотя не лучшим материалом может служить хлорид натрия. Используют также призмы из LiF. Кюветы изготовляют из тех же солей, а также из металлического германия.

Регистрацию излучения также нельзя вести методами, используемыми в видимой и ультрафиолетовой области, т. е. с помощью фотопластинок или фотоэлементов. Энергия квантов ИК-излучения слишком мала, чтобы вызвать какие-либо фотохимические реакции, лежащие в основе фотографического процесса, или вызывать фотоэффект (выбивать электрон из кристаллической решетки металла), используемый в фотоэлементах и фотоумножителях. Поэтому регистрация излучения ведется с помощью термоэлементов, регистрирующих разогрев, возникающий при попадании на термоэлемент и поглощении им квантов инфракрасного излучения.

Поскольку при обычных температурах, при которых, как правило, записывают инфракрасные спектры веществ, возбужденные колебательные состояния заселены в незначительной степени, то спектры поглощения отвечают переходам из основного состояния в различные возбужденные состояния. Каждому такому переходу соответствует набор линий поглощения, поскольку колебательные пе-

реходы могут сопровождаться различными переходами между вращательными состояниями. При записи спектров в жидкой фазе эта система линий сливается в одну широкую полосу поглощения. Таким образом, как и электронные спектры многоатомных частиц, колебательные инфракрасные спектры представляют собой систему полос, число которых определяется в первую очередь числом колебательных степеней свободы. Только двухатомные молекулы имеют одну колебательную степень свободы. Ниже приведены волновые числа, соответствующие переходу в первое возбужденное состояние для некоторых двухатомных частиц:

Частица	ω , см ⁻¹
H ₂	4395,2
H ₂ ⁺	2297
HCl	2989,7
HBr	2649,7
HI	2309,5
Cl ₂	564,9
Br ₂	323,2
OH	3735,2
O ₂	1580,4
CN	2861,6
CO	2170,2

Из приведенных данных видно, что среди однотипных частиц уменьшение значения волнового числа может быть обусловлено либо увеличением приведенной массы (например, в ряду HCl, HBr HI или Cl₂, Br₂), либо уменьшением кратности связи (H₂, H₂⁺).

У сложных молекул число колебательных степеней свободы велико (см. § 6.1), и их инфракрасные спектры представляют собой систему большого числа различных, частично налагающихся друг на друга полос поглощения. Существенно, однако, что для многих химических связей или групп частоты колебаний мало зависят от того, в составе каких молекул они находятся. Поэтому в ИК-спектрах соединений, содержащих такую группу или связь, всегда наблюдается полоса с максимумом в определенной узкой области спектра. Например, в спектрах всех соединений, содержащих группу SH, можно наблюдать полосу с максимумом поглощения около 2575 см⁻¹. Все соединения, содержащие карбонильную группу C=O, поглощают в области 1650—1850 см⁻¹, причем для каждого класса соединений, содержащих C=O-группу, можно выделить свой более узкий диапазон волновых чисел, отвечающих максимуму поглощения. Например, для альдегидов, имеющих группу —CH=O, характерна полоса с максимумом вблизи 1730 см⁻¹, для карбоновых кислот, имеющих группу —C(OH)=O, полоса с максимумом вблизи 1750 см⁻¹, для ацетона полоса валентных колебаний C=O имеет максимум в области 1719 см⁻¹ (рис. 65).

В результате этого спектр вещества в инфракрасной области дает сразу много сведений о наличии в веществе различных химических групп. Например, наличие атома кислорода в органическом

соединении может означать присутствие в его составе спиртовой ОН, эфирной С—О—С, альдегидной, карбоксильной групп и ряда других. Чтобы установить наличие или отсутствие каждой из этих групп химическими методами, надо провести целую серию химиче-

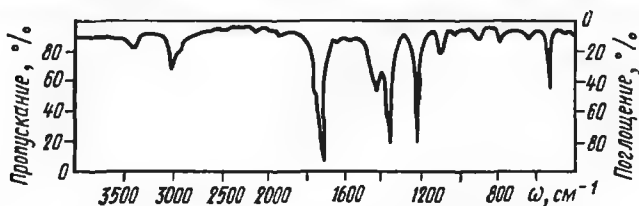


Рис. 65. ИК-спектр поглощения ацетона: приведена шкала пропускания, которая традиционно используется химиками

ских реакций, типичных для группы каждого типа. С помощью ИК-спектра этот вопрос решается сразу. Поэтому ИК-спектроскопия — один из важнейших физических методов исследования строения сложных молекул.

§ 10.4. Магнитная радиоспектроскопия

Как было показано в § 5.4, при помещении частицы, имеющей не равный нулю спин S , в магнитное поле с величиной магнитной индукции B энергетический уровень, связанный со спиновым состоянием частицы, расщепляется на $2S+1$ уровней, причем расстояние между уровнями составляет $g\mu B$, где μ — соответствующий магнетон, ядерный или электронный; g — фактор Ланде частицы. Таким образом, у вещества, помещенного в постоянное магнитное поле, появляется способность поглощать электромагнитное излучение с частотой, определяемой соотношением

$$h\nu = g\mu B. \quad (10.8)$$

Это явление получило название *магнитного резонанса*.

Принципиальная схема прибора для изучения магнитного резонанса (спектрометра магнитного резонанса) представлена на рис. 66. Основные элементы прибора: 1 — магнит, создающий постоянное магнитное поле, величину которого (магнитную индукцию B или напряженность поля H) можно изменять в некоторых не очень широких пределах; между полюсами магнита помещают исследуемый образец 2, генератор электромагнитных колебаний 3 определенной частоты, соответствующей типу исследуемых частиц, т. е. удовлетворяющей условию (10.8); устройство 4 для регистрации мощности излучения, поглощаемой образцом. Прибор позволяет записать мощность излучения, поглощаемую образцом, как функцию напряженности магнитного поля. Эта функция называется *спектром магнитного резонанса*.

В спектрометрах магнитного резонанса стремятся применять по возможности более сильные магнитные поля. Поэтому диапазон значения магнитной индукции определяется техническими возможностями создания соответствующих магнитов. Чаще всего используются магниты, создающие поле в несколько единиц тесла. Частоты электромагнитного излучения, при которых наблюдают магнитный резонанс, связанный с электронами и ядрами, отличаются на три порядка в соответствии с различием в значениях ядерного и электронного магнетонов μ . При изучении резонанса на ядрах используемый диапазон частот соответствует ультракоротким радиоволнам (для протонов используют частоты 60—360 МГц), для электронов — микроволновому излучению. Эти диапазоны требуют совершенно различной техники. Поэтому, а также в связи с разным характером информации, получаемой при изучении магнитного резонанса на электронах и на ядрах, можно говорить о двух различных методах магнитного резонанса.

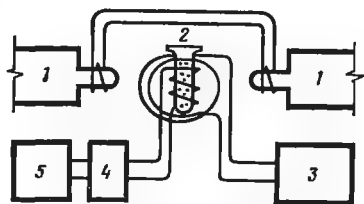


Рис. 66. Схема спектрометра магнитного резонанса:

1 — магнит; 2 — образец; 3 — генератор радиочастоты; 4 — осциллограф или самописец; 5 — приемное и усилительное устройство

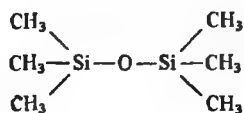
Для частиц, имеющих не равный нулю электронный спин, т. е. для парамагнитных частиц, применяется метод исследования, называемый *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР). Этот метод, применяемый к ядрам, называют *ядерным магнитным резонансом* (ЯМР), причем в зависимости от того, на каких ядрах изучают резонанс, его обозначают как ^1H -ЯМР (часто ПМР — протонный магнитный резонанс), ^{13}C -ЯМР, ^{31}P -ЯМР и т. п. Поскольку факторы Ланде для разных ядер отличаются, то ЯМР-спектрометры, предназначенные для работы с разными ядрами, имеют набор генераторов электромагнитного излучения, соответствующих разным ядрам и приспособленных для работы с одним источником постоянного магнитного поля.

Сам факт поглощения веществом, помещенным в магнитное поле, электромагнитного излучения с частотой, удовлетворяющей соотношению (10.8), свидетельствует о присутствии в образце соответствующих частиц, а интенсивность поглощения позволяет судить о количестве этих частиц. Эта информация представляет существенный интерес в случае электронного парамагнитного резонанса, так как позволяет регистрировать присутствие в системе парамагнитных частиц, в том числе свободных атомов и свободных радикалов. Однако основная область применения обоих методов связана с измерением более тонких эффектов, проявляющихся в спектрах магнитного резонанса.

Согласно (10.8) поглощение излучения с определенной частотой ν должно происходить при строго определенном значении магнитной индукции и тем самым напряженности магнитного поля H . Однако практически линии в спектрах магнитного резонанса имеют конечную ширину и могут для одних и тех же резонирующих частиц, например для одних и тех же ядер, соответствовать разным значениям H , а в некоторых специальных случаях расщепляться на несколько линий. Важнейшим фактором, обуславливающим эти эффекты, является существование в окрестности резонирующих частиц локальных магнитных полей. Такие поля могут создаваться, во-первых, соседними парамагнитными центрами (неспаренными электронами, ядрами с не равным нулю спином). Во-вторых, как указывалось в § 5.4, при действии внешнего магнитного поля на электронные оболочки возникает небольшое встречное магнитное поле, приводящее к появлению у веществ диамагнитных свойств. Это поле несколько ослабляет действие внешнего поля и, в частности, несколько экранирует от внешнего поля парамагнитные ядра (создает диамагнитное экранирование ядер).

Заметим теперь, что по оси абсцисс спектра магнитного резонанса записывается напряженность поля, создаваемая магнитом спектрометра, т. е. напряженность поля в зазоре между полюсами магнита. В то же время резонанс происходит тогда, когда условие (10.8) выполняется для поля в точке нахождения резонирующей частицы. Если в этой точке имеется локальное магнитное поле с напряженностью ΔH , то резонанс будет зафиксирован при значении напряженности внешнего поля $H - \Delta H$. Частицы, находящиеся в разных локальных полях, будут поглощать электромагнитное излучение при разных значениях H , т. е. будут регистрироваться в спектре магнитного резонанса в виде разных линий.

Диамагнитное экранирование определяется в первую очередь электронами, ближайшими к резонирующему ядру, и поэтому величина его существенно зависит от типа связи, образуемой этим ядром. Поэтому смещение сигнала ЯМР в результате диамагнитного экранирования называется *химическим сдвигом*. Поскольку экранирующее поле пропорционально внешнему полю, химические сдвиги выражают в долях от внешнего поля, т. е. рассматривают как величину безразмерную. Обычно химические сдвиги приводят относительно какого-либо принятого в качестве стандарта соединения, содержащего либо одно резонирующее ядро (например, H_3PO_4 при записи ^{31}P -ЯМР спектра), либо несколько одинаково экранированных ядер (например, гексаметилсилоксан



в случае спектров ^1H -ЯМР). В качестве единицы измерения используют миллионные доли. В результате диамагнитного экранирования одни и те же ядра в разных частях молекулы могут иметь разные химические сдвиги и тем самым спектр ЯМР содержит богатую информацию о строении молекул. Например, спектр ^1H -ЯМР этилового спирта представлен тремя сигналами (рис. 67). В самом сильном поле (наиболее экранирован) будет сигнал, соответствующий протонам CH_3 -группы. В самом слабом поле (наименее экранирован) будет сигнал от протона OH -группы, так как кислород оттягивает на себя пару электронов связи $\text{O}-\text{H}$, удаляя ее тем самым от резонирующего ядра и ослабляя экранирование. Сигнал от двух протонов CH_2 -группы будет занимать промежуточное положение, поскольку соседний с атомом C этой группы атом O оттягивает на себя пару электронов $\text{C}-\text{O}$ -связи и поэтому несколько повышает электроотрицательность этого атома C по сравнению с атомом C метильной группы.

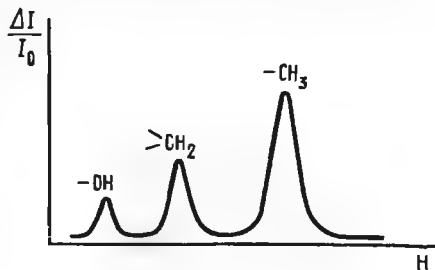


Рис. 67. Спектр ПМР этилового спирта

§ 10.5. Рентгеноструктурный анализ

Основная часть сведений о геометрии молекул — длинах связей, валентных и торсионных углах — получена с помощью рентгеноструктурного анализа. Теория этого метода основана на использовании сложного математического аппарата. Поэтому в нашем курсе будет дано лишь описание природы явления, лежащего в основе этого метода — дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках.

Рассмотрим рентгеновское излучение, падающее на кристалл в виде плоской электромагнитной волны. В такой волне в любой момент времени напряженность поля (это в равной мере относится и к электрической, и к магнитной составляющим электромагнитного излучения) одинакова в пределах каждой плоскости, перпендикулярной направлению пучка. Иными словами, колебания поля в пределах такой плоскости, которая в дальнейшем будет называться фронтом волны, находятся в одной фазе и усиливают друг друга. Известно в то же время, что если две волны находятся не в фазе, то они частично или полностью гасят друг друга. Такое несовпадение фаз может возникнуть, если две волны, находящиеся в одной фазе, по тем или иным причинам сместились одна относительно другой, т. е. между ними создалась некоторая разность хода. Имен-

но это, как будет показано ниже, происходит при взаимодействии пучка рентгеновского излучения с кристаллической решеткой.

При прохождении любого электромагнитного излучения, в том числе и рентгеновского, через вещество происходит частичное рассеивание излучения. Под действием периодически изменяющегося электрического поля возникают колебания электронов вещества с частотой, равной частоте падающего излучения. Колеблющиеся электрические заряды становятся источниками вторичного электромагнитного излучения той же частоты, которое распространяется во всех направлениях и наблюдается как рассеянное излучение. Пучок рассеянного излучения, выбранный в некотором направле-

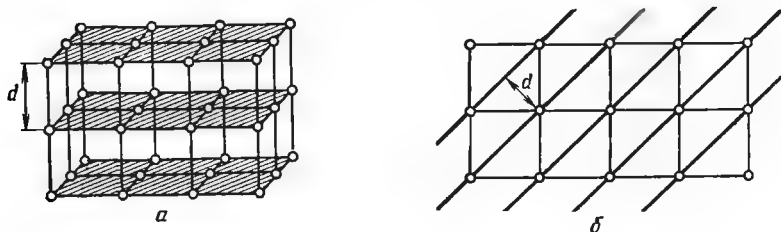


Рис. 68. Система параллельных плоскостей с ионами цезия в кристаллической решетке CsCl (ионы хлора не показаны): *а* — содержащая грани элементарных ячеек; *б* — содержащая диагонали граней элементарных ячеек

нии, складывается из волн, рассеянных в этом направлении. Однако в подавляющем большинстве направлений эти волны на фронте рассеянной волны не совпадают по фазе и частично или полностью гасят друг друга, поэтому заметного рассеяния не происходит. Однако при прохождении пучка через периодическую структуру (кристалл) в некоторых определенных направлениях рассеянные волны совпадают по фазе и, усиливая друг друга, дают интенсивный пучок рассеянного излучения. Интенсивное рассеяние рентгеновского излучения по некоторым дискретным направлениям в результате взаимодействия с периодическими структурами называется *дифракцией* рентгеновского излучения.

Поясним суть этого явления на примере дифракции в кристалле хлорида цезия. В качестве элементарной ячейки кристалла хлорида цезия (см. рис. 55) можно выбрать куб, в вершинах которого находятся ионы цезия, а в центре — ион хлора. Рассеяние рентгеновского излучения происходит в результате взаимодействия излучения с электронами, находящимися на внутренних электронных слоях атомов. Число таких электронов у иона цезия существенно больше, чем у иона хлора, и можно в первом приближении рассмотреть рассеяние только на ионах цезия, пренебрегая вкладом в рассеяние ионов хлора.

Заметим прежде всего, что ионы цезия находятся в системе параллельных плоскостей, отстоящих на равном расстоянии друг от друга. Эта система плоскостей выбирается различным образом. Можно провести эти плоскости так, чтобы они содержали грани элементарных ячеек (рис. 68, а) или диагонали граней элементарной ячейки (рис. 68, б). В зависимости от выбора системы плоскостей будет изменяться и расстояние d между плоскостями. В первом случае оно наибольшее и равно длине ребра элементарной ячейки, т. е. 0,411 нм. Во втором случае это расстояние составит $4,11 \sqrt{2} = 0,291$ нм.

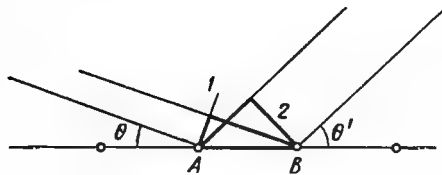


Рис. 69. Интерференция волн, рассеянных под углом θ' :
1 — фронт падающей волны; 2 — фронт рассеянной волны

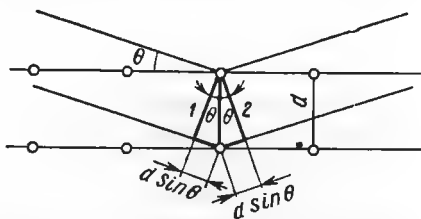


Рис. 70. Интерференция волн, рассеянных под углом θ от двух атомов, находящихся в соседних плоскостях кристаллической решетки:
1 — фронт падающей волны; 2 — фронт рассеянной волны

Если рассмотреть рассеяние пучка рентгеновских лучей от системы ионов цезия, находящихся в одной плоскости, то в соответствии с общими положениями оптики можно убедиться, что совпадение по фазе во фронте рассеянной волны будет лишь в случае, если оно наблюдается в направлении под углом, равным углу падения исходного пучка на плоскость. Иными словами, интенсивное рассеяние от каждой плоскости по отдельности происходит лишь под углом, соответствующим отраженной электромагнитной волне. Действительно (рис. 69), нетрудно видеть, что две волны, находящиеся в фазе во фронте падающей волны и рассеянные соответственно атомами А и В, расположенными на расстоянии d друг от друга, пройдут разное расстояние до точки формирования фронта рассеянной волны, а именно $d \cos \theta'$ для волны, рассеянной атомом А, и $d \cos \theta$ для волны, рассеянной атомом В. При несовпадении угла падения θ и угла рассеяния θ' волны будут смещены по фазе, и так как рассеянный пучок формируется из огромного числа рассеянных волн с самыми разнообразными сдвигами по фазе, то будут наблюдаться интерференция и гашение рассеянных волн во всех направлениях, не соответствующих углу отражения.

Теперь рассмотрим две волны, отраженные от атомов, находящихся в двух соседних плоскостях кристаллической решетки. Как видно из рис. 70, волна, рассеянная атомом нижней плоскости, и

моменту формирования фронта волны пройдет дополнительное расстояние $2d \sin \theta$, т. е. между волнами, рассеянными атомами разных плоскостей, будет существовать разность хода и тем самым смещение по фазе. В общем случае, поскольку рассеяние происходит от большого числа плоскостей, это приведет к взаимному гашению волн, и отражение наблюдаться не будет. Однако если эта разность хода окажется кратной длине волны рентгеновского излучения, то волны, рассеянные атомами разных плоскостей, будут отставать друг от друга на целое число длин волн и совпадут по фазе. В этом случае будет наблюдаться интенсивный пучок отраженного от этой системы плоскостей рентгеновского излучения. Чтобы это имело место, должно выполняться соотношение

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (10.9)$$

где n — любое целое число. Это соотношение, лежащее в основе рентгеноструктурного анализа, известно как *уравнение Брэгга*.

Например, в случае кристалла хлорида цезия пучок, соответствующих отражению от системы плоскостей (см. рис. 68, а), расстояние между которыми равно 0,411 нм при длине волны рентгеновского излучения 0,154 нм (такое излучение испускается рентгеновской трубкой с медным анодом), будет наблюдаться при углах падения, удовлетворяющих условию

$$\sin \theta = \frac{n \cdot 0,154}{2 \cdot 0,411} = 0,1873n. \quad (10.10)$$

Углов θ может быть пять, так как n может принимать значения от 1 до 5. При $n \geq 6$ в правой части (10.10) получается величина, большая единицы. Ниже приведены величины получающихся углов:

n	1	2	3	4	5
θ , град	10,80	22,0	34,19	48,52	69,47

Соответственно для отражения от системы плоскостей того же кристалла, изображенной на рис. 68, б, т. е. для $d=0,291$ нм

$$\sin \theta = \frac{n \cdot 0,154}{2 \cdot 0,291} = 0,2646n.$$

Таких углов может быть три (при $n=1, 2$ и 3), и они равны соответственно 15,34; 31,95 и 52,54°. От системы плоскостей, расстояние между которыми меньше $0,154/2=0,077$ нм, отражения не будет, так как уравнение Брэгга не выполняется ни при каком целом значении n .

Из уравнения Брэгга следует, что, зная углы отражения от кристалла рентгеновского излучения с определенной известной длиной волны, можно определить величину d , характеризующую размер элементарной ячейки. Это сохраняется и для случая элементарной ячейки произвольной формы. Определяя углы, при которых проис-

ходит рассеяние рентгеновского излучения, можно установить все параметры элементарной ячейки кристалла.

Помимо направлений, по которым происходит рассеяние, последнее характеризуется интенсивностью рассеянного пучка. Она может быть измерена, например, по степени почернения рентгеновской пленки, на которую падает рассеянный пучок. Интенсивность рассеянных пучков (интенсивность их изображений на пленке, рефлексов) содержит информацию о распределении электронной плотности в пределах элементарной ячейки. Поясним это на примере того же кристалла хлорида цезия. Для этого учтем рассеяние от ионов хлора, которое в несколько раз слабее, чем рассеяние от ионов цезия, но все же вполне измеримо.

Ионы хлора образуют решетку, идентичную решетке, образуемой ионами цезия. Поэтому отражения от плоскостей, содержащих ионы хлора, возможны точно под теми же углами, что и от плоскостей, содержащих ионы цезия. В рассматриваемом случае плоскости ионов хлора располагаются точно посередине между плоскостями ионов цезия, и расстояние между этими плоскостями составляет $d/2$. Поэтому волны, отраженные от плоскости ионов хлора, будут смещены по сравнению с волнами, отраженными от соседней плоскости ионов цезия, на величину $d \sin \theta$. При нечетных n эти волны смещены на половину волны и гасят друг друга. Однако в силу различий в амплитуде колебаний рассеяния (она существенно меньше для менее интенсивно рассеивающих ионов хлора) гашение будет неполное, т. е. рефлексy наблюдаются. При четных n волны, рассеянные от обеих плоскостей, совпадают по фазе, и рассеяние от ионов хлора будет несколько усиливать рассеяние от ионов цезия. Следовательно, рассеяние от системы плоскостей, содержащих грани элементарной ячейки, более интенсивно под углами 22° и $48,52^\circ$, чем под тремя остальными углами. Рассеивание от системы плоскостей, содержащих диагонали граней элементарной ячейки, под углом $31,95^\circ$ существенно сильнее, чем под углами $15,34^\circ$ и $52,54^\circ$. Следовательно, распределение интенсивности между рефlekсами содержит информацию о распределении атомов в пределах элементарной ячейки, т. е. о структуре частиц, составляющих ячейку. Именно этим обстоятельством определяется возможность применения дифракции рентгеновского излучения для определения структуры молекул в кристаллах. Кристаллы, построенные из сложных молекул, дают очень сложную картину распределения интенсивностей отдельных рефлексов. Однако по ней можно полностью восстановить расположение отдельных атомов в элементарной ячейке и тем самым установить полную пространственную структуру молекул, из которых построен кристалл. Используя некоторые дополнительные приемы и применяя для расчетов быстродействующие электронно-вычислительные машины, удается получить пространственную структуру даже таких сложных молекул, как белки и нуклеиновые кислоты.



Химический процесс

ГЛАВА 11

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Состояние химических систем (как и любых других систем) может изменяться. Такие изменения называются *процессами*. Понятие процесса является одним из наиболее фундаментальных понятий для физической химии. Следует подчеркнуть, что строение и свойства химических систем проявляются именно в изменениях состояний систем. С химической точки зрения особый интерес представляют такие процессы, в которых происходит глубокая перестройка электронных состояний, сопровождаемая перегруппировкой ядер, так что из одних устойчивых одно- или многоатомных частиц образуются другие. В многокомпонентной макроскопической системе эти процессы приводят к *химическому превращению*, в результате которого некоторые химические соединения — *исходные вещества*, или *реагенты*, превращаются в другие химические соединения — *продукты*. Химическую природу имеют также и многие другие явления, происходящие в химической системе, такие, как растворение, испарение ковалентных и ионных кристаллов и др., так как они также сопровождаются существенной перестройкой электронных оболочек. Как правило, химические превращения сопровождаются процессами, которые принято относить к области молекулярной физики: переносом вещества и зарядов, переносом энергии термического возбуждения (теплоты) и др.

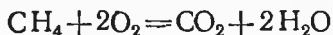
В учении о химическом процессе, которому посвящена вторая часть данного курса, рассматриваются две проблемы: направление процесса и условия равновесия химических систем, определяемые фундаментальными законами термодинамики, а также скорости химических превращений, определяемые законами химической кинетики.

§ 11.1. Стехиометрическое уравнение химической реакции

В простейших случаях химическое превращение может быть записано в виде одного *стехиометрического уравнения*

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^m b_j B_j, \quad (11.1)$$

где A_i — символы реагентов; B_j — символы продуктов; a_i, b_j — *стехиометрические коэффициенты*, показывающие, в каких молярных соотношениях расходуются исходные вещества и образуются продукты превращения; l — число реагентов; m — число продуктов. В таких случаях процесс обычно называют *химической реакцией*. Например, при сгорании метана в кислороде до CO_2 и H_2O на каждую израсходованную молекулу метана образуется одна молекула CO_2 и две молекулы H_2O , при этом затрачивается две молекулы O_2 . Стехиометрическое уравнение этой химической реакции записывается в виде



В ряде случаев полезна другая форма записи стехиометрического уравнения:

$$\sum_{i=1}^k y_i Y_i = 0, \quad (11.2)$$

где Y_i — символы компонентов реакции; k — число компонентов, участвующих в реакции; y_i — стехиометрические коэффициенты, которые при такой форме записи положительны для продуктов и отрицательны для реагентов. Уравнение для полного сгорания метана в этом случае принимает вид



Количественно глубина химического превращения на любом его этапе может быть охарактеризована изменением числа молей того или иного компонента:

$$\Delta n_i = n_i - n_i^0, \quad (11.3)$$

где n_i — число молей i -го компонента на рассматриваемом этапе; n_i^0 — число молей того же компонента в начальный момент превращения. Если процесс описывается стехиометрическим уравнением (11.2), то изменения чисел молей различных компонентов относятся друг к другу как стехиометрические коэффициенты

$$\Delta n_1 : \Delta n_2 : \Delta n_3 \dots = y_1 : y_2 : y_3 \dots \quad (11.4)$$

Например, для полного сгорания метана

$$\Delta n_{\text{CH}_4} : \Delta n_{\text{O}_2} : \Delta n_{\text{CO}_2} : \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = (-1) : (-2) : 1 : 2.$$

Из (11.4) следует, что отношение $\Delta n_i/y_i$ одинаково для всех участников реакции. Поэтому его удобно использовать как независимую от конкретного компонента величину, характеризующую глубину химического превращения. Эта величина называется *химической переменной*

$$\xi = (n_i - n_i^0)/y_i. \quad (11.5)$$

В качестве иллюстрации на рис. 71 приведена зависимость изменения числа молей от химической переменной для всех компонентов реакции полного сгорания метана. Соотношение (11.5) можно записать в дифференциальной форме

$$d\xi = dn_i/y_i. \quad (11.6)$$

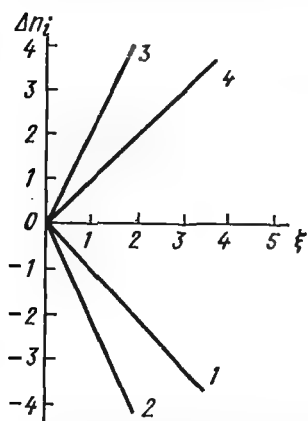
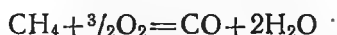
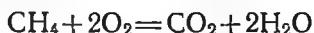


Рис. 71. Зависимость изменения числа молей компонентов реакции сгорания метана от химической переменной ξ :

1 — CH_4 ; 2 — O_2 ; 3 — H_2O ; 4 — CO_2

Отметим, что далеко не всякое химическое превращение может быть описано с помощью одного стехиометрического уравнения, т. е. не для всякого химического процесса существует простая связь между изменениями чисел молей различных компонентов. Так, неполное сгорание метана, при котором наряду с CO_2 в реакционной смеси накапливается некоторое количество CO , требует для своего описания двух независимых уравнений, отражающих две независимые реакции:



Соотношения между количествами образующихся CO и CO_2 , а в связи с этим и соотношения между изменением чисел молей других компонентов могут изменяться по ходу реакции и в зависимости от условий протекания процесса. В дальнейшем, там, где это специально не оговорено, речь будет идти о химических процессах, описываемых одним стехиометрическим уравнением, такие процессы называют химическими реакциями.

Связь между стехиометрическими коэффициентами в стехиометрическом уравнении однозначно вытекает из условия сохранения числа атомов каждого из элементов, участвующих в процессе. Например, три соотношения между четырьмя стехиометрическими коэффициентами в каждом из уравнений (11.7) вытекают из условия постоянства чисел атомов H , C и O . Так, для процесса сгорания метана до CO между стехиометрическими коэффициентами y_1 , y_2 , y_3 , y_4 [компоненты пронумерованы в том же порядке, как они записаны в (11.7)] существуют соотношения:

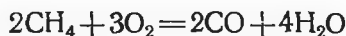
$$y_1 + y_3 = 0 \text{ (сохранение числа атомов С);}$$

$$4y_1 + 2y_4 = 0 \text{ (сохранение числа атомов Н);}$$

$$2y_2 + y_3 + y_4 = 0 \text{ (сохранение числа атомов О).}$$

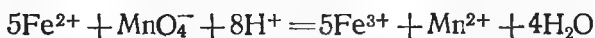
Один из стехиометрических коэффициентов может быть задан произвольно. Если задать $y_1 = -1$, то из приведенных уравнений получатся все остальные коэффициенты — из условия сохранения числа атомов С $y_3 = 1$, из условия сохранения числа атомов Н $y_4 = 2$ и из условия сохранения числа атомов О $2y_2 = -y_3 - y_4 = -3$, т. е. $y_2 = -3/2$.

Соотношения между стехиометрическими коэффициентами не изменяются, если все их умножить на одно и то же число. Это позволяет записать стехиометрическое уравнение так, чтобы все стехиометрические коэффициенты были целыми числами. Например, в рассматриваемом случае можно уравнение сгорания метана до СО записать в виде



Чаще всего химики пользуются именно такой формой записи, причем из бесчисленного множества вариантов выбирают тот, при котором стехиометрические коэффициенты не имеют отличного от единицы общего делителя.

В растворах электролитов непосредственными участниками химического превращения могут быть ионы. В этом случае стехиометрическое уравнение можно записать в ионной форме. Например, при окислении водного раствора сульфата железа FeSO_4 перманганатом калия KMnO_4 в присутствии серной кислоты ни ионы SO_4^{2-} , ни ионы калия фактически не претерпевают никаких превращений. Поэтому уравнение, записанное в ионной форме,



выглядит существенно проще, чем уравнение, записанное через символы солей,



При записи уравнения в ионной форме стехиометрические коэффициенты должны удовлетворять не только условиям сохранения числа атомов каждого элемента, но и условиям сохранения заряда. В рассматриваемом примере между стехиометрическими коэффициентами существует пять соотношений, удовлетворяющих условиям сохранения числа атомов Н, О, Мп, Fe и условию сохранения заряда. Если пронумеровать компоненты реакции в том же порядке, как они фигурируют в стехиометрическом уравнении реакции, то эти условия запишутся в виде:

$$y_3 + 2y_6 = 0 \text{ (сохранение числа атомов Н);}$$

$$4y_2 + y_6 = 0 \text{ (сохранение атомов O);}$$

$$y_2 + y_5 = 0 \text{ (сохранение числа атомов Mn);}$$

$$y_1 + y_4 = 0 \text{ (сохранение числа атомов Fe);}$$

$$2y_1 - y_2 + y_3 + 3y_4 + 2y_5 = 0 \text{ (сохранение заряда).}$$

В общем виде соотношения для определения связей между стехиометрическими коэффициентами можно записать, обозначив через α_{ip} число атомов p -го элемента в i -м компоненте, через z_i — заряд i -го компонента. Обозначим через Δm_{ip} изменение в результате химической реакции числа молей p -го элемента в i -м компоненте. Это изменение равно изменению числа молей Δn_i i -го компонента, умноженному на число атомов p -го элемента в этом компоненте, т. е. $\Delta n_i \alpha_{ip}$ или, согласно (11.3) и (11.5),

$$\Delta m_{ip} = \Delta n_i \alpha_{ip} = \xi y_i \alpha_{ip}. \quad (11.7)$$

Но суммарное изменение числа атомов каждого элемента должно быть равно нулю независимо от того, насколько прошла реакция, т. е. независимо от химической переменной ξ . Это выполняется, если

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ip} y_i = 0. \quad (11.8)$$

Аналогичное рассуждение для изменения электрического заряда приводит к выражению

$$\sum_{i=1}^n z_i y_i = 0, \quad (11.9)$$

где z_i — число единиц заряда в i -м компоненте. Соотношения (11.8) и (11.9) в совокупности образуют систему уравнений для нахождения стехиометрических коэффициентов.

В качестве примера применения этой системы уравнений рассмотрим реакцию окисления этилового спирта до уксусной кислоты триоксидом хрома в кислой среде. Учтем сразу же, что в реакции может принимать участие вода и что процесс может сопровождаться изменением количества ионов водорода в среде, т. е. включим H_2O и H^+ в число компонентов, участвующих в реакции. Стехиометрическое уравнение запишем в виде



Уравнения (11.8) в этом случае запишутся в виде

$$6y_1 + y_3 + 4y_4 + 2y_6 = 0 \text{ (сохранение числа атомов H);}$$

$$y_1 + 3y_2 + 2y_4 + y_6 = 0 \text{ (сохранение числа атомов O);}$$

$$2y_1 + 2y_4 = 0 \text{ (сохранение числа атомов C);}$$

$$y_2 + y_5 = 0 \text{ (сохранение числа атомов Cr),}$$

а уравнение (11.9) — в виде

$$y_3 + 3y_6 = 0.$$

Один из стехиометрических коэффициентов всегда можно выбрать произвольно. Положим $y_6 = 1$. Из двух последних уравнений сразу же следует, что $y_2 = -1$, а $y_3 = -3$. Выражая y_4 через y_1 с помощью третьего уравнения, легко приводим два первых уравнения к виду

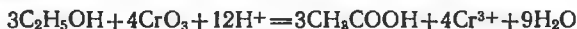
$$2y_1 + 2y_6 = 3,$$

$$-y_1 + y_6 = 3,$$

откуда $4y_6 = 9$, $4y_1 = -3$. Следовательно, стехиометрическое уравнение реакции можно записать в виде

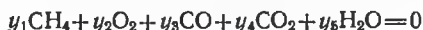


Умножив на 4, чтобы избавиться от дробных стехиометрических коэффициентов, и записав слева исходные вещества, а справа продукты, получаем химическое уравнение



В принципе может случиться, что взятый набор компонентов недостаточен, т. е. превращение с участием только этих компонентов вообще не может идти с выполнением условия сохранения числа атомов каждого элемента и условия сохранения заряда. В этом случае у системы уравнений (11.8), (11.9) отсутствует какое-либо решение, кроме тривиального решения, когда все $y_i = 0$. Тогда в ходе решения мы придем к противоречию. Допустим, например, что мы не учли с самого начала при рассмотрении реакции окисления спирта триоксидом хрома воду, как необходимый компонент реакции. Это эквивалентно тому, что мы положим в стехиометрическом уравнении $y_6 = 0$. Тот же ход решения приведет нас к двум взаимоисключающим соотношениям $2y_1 = 3$ и $-y_1 = 3$.

С помощью системы уравнений (11.8), (11.9) нетрудно выявить и те случаи, когда химический процесс не может быть записан одним стехиометрическим уравнением. Допустим, мы захотели бы записать в виде одного стехиометрического уравнения рассмотренное выше неполное сгорание метана. В уравнении



нам пришлось бы определить пять коэффициентов y_1 — y_5 с помощью трех уравнений системы (11.8), соответствующих условиям сохранения числа атомов трех элементов, участвующих в превращении: Н, С, О. Ясно, что при этом можно не только произвольно задать один из стехиометрических коэффициентов (скажем, положить $y_1 = -1$), но и задать любое соотношение между коэффициентами y_3 и y_4 , в том числе и нецелочисленное.

Рассмотренный способ нахождения стехиометрических коэффициентов является общим. Однако во многих простых случаях химики уравнивают коэффициенты, не используя (11.8) и (11.9). При этом практически те же операции в силу их очевидности проделываются в уме. Простые правила уравнивания коэффициентов созданы химиками для реакций окисления — восстановления. Эти правила основаны на учете числа электронов, получаемых или отдаваемых каждым из участников реакции.

В заключение этого раздела следует обратить внимание, что соотношение (11.4) и вытекающие из него определения (11.5) и

(11.6) для химической переменной и ее изменения (дифференциала) выполняются лишь в том случае, когда изменение содержания компонентов в системе происходит только в результате химического превращения. Это справедливо, если в систему на протяжении всего процесса не поступают никакие вещества и если из нее не удаляются компоненты реакционной смеси. Иными словами, предполагается, что отсутствует материальный обмен между системой и окружающей средой. Такие системы называются *закрытыми*. Именно закрытые системы в основном рассматриваются в настоящем курсе.

Следует отметить, что понятие «закрытая система» не означает отсутствия ее взаимодействия с окружающей средой; закрытая система может обмениваться со средой энергией. Если же отсутствует и обмен веществ, и обмен энергией, то система называется *изолированной*.

Наряду с закрытыми системами существуют *открытые* системы, в которых осуществляется обмен веществом с окружающей средой. В некоторых случаях при проведении химических реакций используют такие системы. К ним относятся живые организмы, начиная с простейших одноклеточных. Общеизвестно, что неотъемлемым свойством живой материи является обмен веществ, т. е. поступление в организм продуктов питания, а в огромном числе случаев также и кислорода, и вывод из организма вредных продуктов метаболизма. В открытых системах изменение количества каждого компонента происходит за счет изменения в результате химического процесса и изменения в результате переноса вещества через границу системы.

§ 11.2. Гомогенные и гетерогенные химические реакции

Химическая реакция, протекающая полностью в пределах одной фазы, называется *гомогенной* химической реакцией. Примерами гомогенных реакций являются рассмотренные в § 11.1 сгорание метана (в газовой фазе) и окисление сульфата железа перманганатом калия в растворе серной кислоты (в растворе). Чтобы реакция была гомогенной, совсем не обязательно, чтобы исходные реагенты представляли собой гомогенную систему. Если пропускать газообразный аммиак через раствор соляной кислоты, то в растворе будет образовываться хлорид аммония



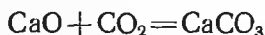
Исходная система — аммиак и раствор соляной кислоты — гетерогенна, но реакция гомогенна, она проходит в жидкой фазе за счет растворения в соляной кислоте аммиака. Несущественно также, образуют ли в конечном итоге продукты реакции гомогенную или гетерогенную систему. При прибавлении к раствору карбоната нат-

рия раствора соляной кислоты выделяется диоксид углерода (углекислый газ), который образует отдельную фазу. Однако химическая реакция

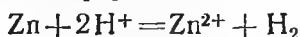


полностью проходит в растворе и является гомогенной.

Реакция, проходящая на границе раздела фаз, называется *гетерогенной* химической реакцией. Такова, например, реакция оксида кальция с диоксидом углерода

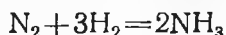


Она происходит на границе между твердым оксидом CaO и газообразным CO₂. Другой пример гетерогенной реакции — взаимодействие металлического цинка с раствором кислоты. Запишем уравнение этой реакции в ионной форме:



Реакция происходит на границе между твердым металлическим цинком и находящимися в растворе ионами водорода.

Реакция может быть гетерогенной и в том случае, когда реагенты и продукты не образуют гетерогенную систему. Например, реакция азота с водородом с образованием аммиака



проводится в присутствии твердых катализаторов, например железа, и протекает на поверхности катализатора, хотя и реагенты H₂ и N₂, и продукт реакции NH₃ представляют собой газовую фазу и образуют гомогенную систему.

Химическая реакция в растворе или с участием компонентов раствора сопровождается изменением состава раствора. Например, при растворении цинка в кислоте в растворе появляются ионы цинка, и их концентрация возрастает в ходе реакции. При этом в растворе уменьшается концентрация ионов водорода. Тем самым изменяются и все зависящие от состава свойства раствора. Раствор, компоненты которого участвуют в химическом превращении, является *фазой переменного состава*. То же относится и к газовой фазе. Так, при синтезе аммиака из водорода и азота в газовой фазе происходит нарастание концентрации аммиака и убывание концентраций H₂ и N₂. Когда в газовой фазе находится даже один компонент, свойства газовой фазы могут изменяться. Если поместить в закрытую колбу оксид кальция и диоксид углерода, то за счет превращения их в CaCO₃ будет убывать концентрация CO₂ и тем самым его давление. Следовательно, состояние газовой фазы будет изменяться. Поэтому газовая фаза, компоненты которой принимают участие в химическом превращении, также является фазой переменного состава. В этом случае можно искусственно создать такие условия, что давление будет сохраняться. Например, можно проводить ту

же реакцию под поршнем, к которому приложена постоянная сила, например положен груз определенной массы. По мере убывания CO_2 поршень будет опускаться, а давление в газовой фазе будет сохраняться постоянным. Это, однако, не изменяет общей ситуации — газовая фаза рассматривается при описании химического процесса как фаза переменного состава.

По-другому обстоит дело с твердыми телами. Кусочек цинка, брошенный в раствор кислоты, постепенно уменьшается в размере, но весь непрореагировавший цинк сохраняет все свои свойства, т. е. его состояние не изменяется. Точно так же весь не успевший вступить в реакцию с CO_2 оксид кальция сохраняет все свои свойства, т. е. остается в том же состоянии, в каком был весь оксид кальция до начала превращения (если, конечно, не изменились физические параметры, задающие состояние системы — полное давление и температура). Твердые тела, участвующие в химическом превращении, представляют собой *фазу постоянного состава*. То же можно сказать и про участвующую в химической реакции чистую жидкость, если в ней не растворяются участники реакции.

§ 11.3. Скорость химической реакции

Важнейшая характеристика химического процесса — его скорость. Скорость химического процесса (химической реакции) показывает как быстро, за какое время протекает тот или иной процесс. Глубина химического превращения характеризуется химической переменной (11.5), которая в закрытой системе однозначно показывает изменение химического состава в результате реакции. Поэтому для закрытых систем скорость можно было бы определить как величину, характеризующую изменение химической переменной во времени, т. е. как производную от химической переменной во времени. Однако в этом случае скорость зависела бы от размера той области (поверхности в случае гетерогенных реакций или объема для гомогенных реакций), в которой протекает реакция. В случае гомогенной реакции она была бы экстенсивной величиной. Поэтому скорость определяют как производную $d\xi/dt$, отнесенную к единице размера той области, в которой проходит химическое превращение. В частности, *скорость гомогенной химической реакции* определяют как

$$v = \frac{1}{V_n} \frac{d\xi}{dt}, \quad (11.10)$$

где V_n — объем системы.

Для процессов, описываемых несколькими стехиометрическими уравнениями, понятие скорости химического процесса в целом ввести нельзя. Однако можно, по аналогии с (11.10), ввести понятие скорости реакции по определенному компоненту Y_i в виде

$$v_i = \frac{1}{V_n} \frac{dn_i}{dt}. \quad (11.11)$$

В дальнейшем ограничимся рассмотрением скоростей химических реакций, протекающих без заметного изменения объема, т. е. будем считать величину $V_{\text{п}}$ постоянной. В этом случае можно ввести объем в (11.11) под знак дифференциала. Отношение $n_i/V_{\text{п}}$ — молярная концентрация компонента Y_i , c_i . Следовательно, скорость гомогенной химической реакции, протекающей без изменения объема системы, по определенному компоненту можно определить как производную от концентрации этого компонента по времени:

$$v_i = \frac{dc_i}{dt}. \quad (11.12)$$

Между скоростью реакции в целом и скоростями по отдельным компонентам, как следует из (11.6), (11.10) и (11.11), существует простая связь:

$$v = v_i/y_i. \quad (11.13)$$

Для реакций, протекающих при постоянном объеме, удобно ввести понятие удельной химической переменной, т. е. химической переменной, отнесенной к единице объема. Согласно (11.5) эта величина равна

$$x = \frac{c_i - c_{i0}}{y_i}. \quad (11.14)$$

Скорость гомогенной реакции, описываемой уравнением (11.2) и протекающей при постоянном объеме, можно, следовательно, определить как производную от удельной химической переменной по времени:

$$v = dx/dt. \quad (11.15)$$

Через концентрации участников реакции (11.1) скорость гомогенной реакции при постоянном объеме выражается уравнением

$$v = -\frac{1}{a_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} = \frac{1}{b_j} \frac{dc_{B_j}}{dt}. \quad (11.16)$$

Из (11.14) видно, как можно экспериментально определить скорость химической реакции по какому-либо компоненту. Для этого достаточно знать концентрацию этого компонента в различные моменты времени, т. е. установить зависимость $c(t)$ для этого компонента. Скорость реакции по этому компоненту определяется в соответствии с (11.12) дифференцированием найденной зависимости, а скорость реакции в целом — по (11.13). Зависимость $c(t)$ при изучении скоростей химических реакций часто изображают графически и называют получающуюся линию *кинетической кривой* реакции. Функциональную зависимость $c(t)$ называют *уравнением кинетической кривой*.

На рис. 72 приведен простейший вид кинетической кривой для исходного вещества А, концентрация которого убывает во времени, и кинетической кривой продукта реакции В, концентрация которого растет до некоторого предельного значения.

Определение концентраций компонентов реакции проводится различными методами количественного анализа. Для изучения скоростей химических реакций наиболее удобны методы, основанные на измерении в системе, претерпевающей химическое превращение, какого-либо ее физического свойства, которое можно непрерывно регистрировать и записывать по ходу реакции.

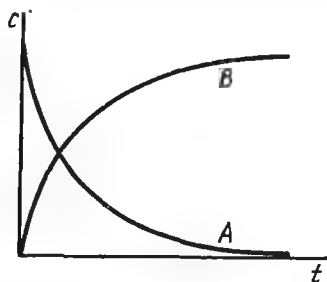


Рис. 72. Кинетические кривые для исходного вещества А и продукта его превращения В

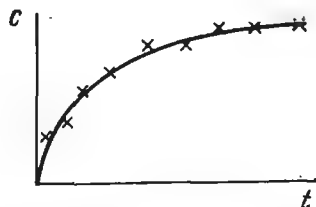


Рис. 73. Кинетическая кривая реакции, полученная методом отбора проб

Например, за превращением смеси азота и водорода в аммиак, протекающим в закрытой колбе, можно следить, измеряя давление в колбе. Полное давление в колбе равно сумме парциальных давлений компонентов смеси:

$$p = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3},$$

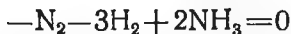
которые, согласно (9.19), связаны с концентрациями компонентов соотношением

$$p_i = c_i RT.$$

Если в начальный момент времени в колбу была введена смесь азота и водорода с начальными концентрациями $c_{N_2}^0$ и $c_{H_2}^0$, то начальное давление

$$p^0 = (c_{N_2}^0 + c_{H_2}^0) RT.$$

В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, записанным в виде



и соотношениями (11.16) текущие концентрации компонентов можно выразить через удельную химическую переменную:

$$c_{N_2} = c_{N_2}^0 - x; \quad c_{H_2} = c_{H_2}^0 - 3x; \quad c_{NH_3} = 2x.$$

Следовательно, полное давление смеси равно

$$p = RT(c_{N_2}^0 - x + c_{H_2}^0 - 3x + 2x) = RT(c_{N_2}^0 + c_{H_2}^0 - 2x),$$

а изменение давления смеси по ходу реакции связано с удельной химической переменной простым соотношением

$$\Delta p = p - p^0 = -2xRT.$$

Непрерывно регистрируя давление по ходу реакции, можно тем самым непрерывно регистрировать x , т. е. записывать функцию $x(t)$, дифференцированием которой определяется скорость реакции в произвольный момент времени.

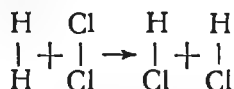
За реакцией $H_2 + I_2 = 2HI$ нельзя следить по изменению давления, поскольку оно остается постоянным в ходе реакции, но можно, например, следить, определяя поглощение света при $\lambda = 500$ нм. При этой длине волны иод поглощает свет, а H_2 и HI — не поглощают. Следовательно, оптическая плотность смеси при $\lambda = 500$ нм $D = \epsilon c_{I_2}$, и измеряя D в ходе реакции, можно непрерывно регистрировать концентрацию иода в смеси, поскольку молярный коэффициент экстинкции иода известен. Реакцию в этом случае надо проводить в кювете спектрофотометра.

В более сложных случаях приходится отбирать пробы из реакционной смеси через определенные промежутки времени и проводить в каждой пробе количественный анализ на содержание одного или нескольких компонентов смеси. Кинетическая кривая получается в виде ряда точек — значений концентрации анализируемого компонента при определенных значениях времени (рис. 73).

Скорость химической реакции существенно зависит от пути, т. е. от тех стадий, через которые протекает химический процесс. Поясним это на примере реакции



При комнатной температуре смесь газообразных H_2 и Cl_2 можно хранить длительное время без заметного образования хлороводорода, хотя процесс энергетически очень выгоден. Это связано с тем, что прямое превращение молекулы H_2 и молекулы Cl_2 в две молекулы HCl с одновременным разрывом двух химических связей и образованием двух новых связей



— событие маловероятное. Однако при освещении реакционной смеси произойдет бурное, сопровождающееся взрывом превращение водорода и хлора в хлороводород. Дело в том, что под действием света некоторая часть молекул Cl_2 распадается на свободные

атомы Cl, обладающие неспаренным электроном (обозначен точкой над символом атома):



Обладающий свободной валентностью атом $\dot{\text{Cl}}$ может легко оторвать атом H от молекулы H_2 :



в которой одновременно разрывается всего одна и образуется тоже одна связь. Поэтому реакция (III) значительно более вероятна, чем (I). Образовавшийся при этом атом $\dot{\text{H}}$ легко отрывает атом Cl от молекулы Cl_2 по реакции



В результате снова появляется атом $\dot{\text{Cl}}$, который может вступать в реакцию со следующей молекулой H_2 , и т. д. В итоге возникает чередующаяся последовательность превращений (III) и (IV), вследствие которой каждый образовавшийся под действием света атом $\dot{\text{Cl}}$ превращает большое число молекул H_2 и Cl_2 в молекулы HCl.

Таким образом, появление в системе атомов $\dot{\text{Cl}}$ приводит к возникновению нового пути осуществления превращения (I), более сложного, чем прямое превращение, но зато неизмеримо более быстрого. Отсюда видно, что в зависимости от пути, по которому идет превращение, один и тот же процесс может идти либо неизмеримо медленно, либо с взрывной скоростью. Реакции (II)—(IV) можно рассматривать как отдельные стадии сложного химического процесса. Совокупность стадий сложного процесса называют *механизмом химического процесса*.

Из сказанного видно, что скорость химической реакции и ее механизм — тесно взаимосвязанные понятия. Их изучением занимается специальный раздел физической химии, который называется *химической кинетикой*. Основные положения химической кинетики будут рассмотрены в последних главах нашего курса.

Скорость химического процесса является функцией концентраций компонентов реакционной смеси. Эта функция называется *кинетическим уравнением* химического процесса. В общем случае кинетическое уравнение может иметь довольно сложный вид. Но часто, если скорость является степенной функцией концентраций исходных веществ, кинетическое уравнение записывается в виде

$$v = k c_{\text{A}_1}^{n_1} c_{\text{A}_2}^{n_2} \dots c_{\text{A}_i}^{n_i}, \quad (11.17)$$

где n_i — постоянные (не зависящие от концентраций) показатели степени; k — коэффициент пропорциональности, который называется *константой скорости* химической реакции. Если выполняется

условие (11.17), то говорят, что реакция имеет порядок n_i по компоненту A_i . Сумма порядков по отдельным компонентам называется *порядком реакции*. Если порядок реакции равен единице, то реакцию называют *реакцией первого порядка*, если он равен двум — *реакцией второго порядка* и т. д.

Например, скорость реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ в определенных условиях описывается кинетическим уравнением

$$v = k c_{H_2} c_{I_2},$$

т. е. реакция иода с водородом является реакцией второго порядка или реакцией первого порядка по каждому из реагентов.

Уравнение (11.17) строго выполняется для простых реакций, протекающих в одну стадию. В этом случае порядок реакции по каждому компоненту равен стехиометрическому коэффициенту этого компонента в стехиометрическом уравнении реакции (11.1):

$$v = k c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots \quad (11.18)$$

Эта зависимость была впервые сформулирована в прошлом веке Гульдбергом и Вааге и известна в физической химии как *закон действия масс*.

В заключение определим скорость реакции для открытой системы, в которой химический состав изменяется как за счет химического превращения, так и за счет переноса веществ. Для простоты ограничимся случаем, когда выравнивание концентраций всех компонентов в результате перемешивания осуществляется значительно быстрее, чем протекание химической реакции. При этом условии количество i -го вещества, образующегося в единицу времени в химической реакции, равно произведению скорости реакции на объем системы, умноженному на стехиометрический коэффициент этого вещества, т. е. $y_i v V$. Если в такую систему (например, проточный химический реактор) с постоянной объемной скоростью u (m^3/c) вводится исходная смесь веществ с определенными концентрациями реагирующих компонентов c_i^0 (моль/ m^3) и с такой же скоростью из нее выводится конечная смесь веществ, то концентрации компонентов c_i этой смеси можно найти из условия материального баланса

$$u c_i = u c_i^0 + y_i v V,$$

из которого для скорости химической реакции получается выражение

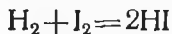
$$v = u (c_i - c_i^0) / y_i V.$$

Воспользовавшись удельной химической переменной (11.14) и введя величину $\tau = V/u$, называемую временем контакта (время, в течение которого через систему проходит объем V), этому выражению можно придать вид

$$v = x / \tau.$$

§ 11.4. Химическое равновесие

В ряде случаев продукты реакции могут взаимодействовать между собой, образуя исходные вещества. Тогда говорят, что химическая реакция *обратима*. Примером обратимой реакции может служить реакция водорода с парами иода



Если в нагретую до некоторой умеренной температуры (скажем, 200°C) колбу ввести смесь водорода с парами иода, то начнется образование иодоводорода. Если же в эту колбу впустить газообразный иодоводород, то можно заметить появление паров иода и газообразного водорода.

Строго говоря, обратимыми являются любые химические реакции. Практически же обратная реакция может быть настолько медленной по сравнению с прямой, что с любой разумной точностью обратимостью реакции можно пренебречь и рассматривать реакцию как *необратимую*, или *одностороннюю*. Так, при температуре 200°C невозможно зарегистрировать превращение HCl в H₂ и Cl₂, т. е. образование хлороводорода из водорода и хлора при этой температуре можно рассматривать как практически необратимую реакцию.

Рассмотрим гомогенную реакцию, подчиняющуюся закону действия масс, описываемую стехиометрическим уравнением (11.1). Скорость такой реакции по мере ее протекания будет уменьшаться, поскольку уменьшаются концентрации реагентов. Одновременно с этим скорость обратной реакции будет возрастать, так как по мере протекания реакции концентрация продуктов реакции увеличивается. В конечном итоге наступит такое состояние, при котором скорость прямой реакции

$$v^+ = k^+ c_{\text{A}_1}^{a_1} c_{\text{A}_2}^{a_2} \dots \quad (11.19)$$

станет равной скорости обратной реакции

$$v^- = k^- c_{\text{B}_1}^{b_1} c_{\text{B}_2}^{b_2} \dots \quad (11.20)$$

Дальнейшее изменение состава реакционной смеси при этом прекратится, в системе наступит *химическое равновесие*. При этом $v^+ = v^-$, т. е. химическое равновесие наступает, когда между концентрациями компонентов реакционной смеси устанавливается соотношение

$$\frac{\bar{c}_{\text{B}_1}^{b_1} \bar{c}_{\text{B}_2}^{b_2} \dots}{\bar{c}_{\text{A}_1}^{a_1} \bar{c}_{\text{A}_2}^{a_2} \dots} = \frac{k^+}{k^-} = K. \quad (11.21)$$

Черточка сверху означает концентрацию в условиях химического равновесия; эти концентрации называют *равновесными концентрациями*. Величина K , определяющая взаимосвязь концентраций компонентов при равновесии, называется *константой равновесия*. На-

пример, для реакции водорода с иодом константа равновесия может быть записана в виде:

$$K = \bar{c}_{\text{HI}}^2 / \bar{c}_{\text{H}_2} \bar{c}_{\text{I}_2}.$$

Естественно, что можно приготовить реакционную смесь с некоторым произвольным соотношением между концентрациями компонентов. Для реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (11.1), выражение

$$\Pi = \frac{c_{\text{B}_1}^{b_1} c_{\text{B}_2}^{b_2} \dots}{c_{\text{A}_1}^{a_1} c_{\text{A}_2}^{a_2} \dots} \quad (11.22)$$

может иметь любое значение от 0 (если отсутствует хотя бы один из продуктов) до ∞ (если отсутствует хотя бы один из реагентов). Это выражение называют *произведением реакции*.

Из сказанного следует, что константа равновесия есть произведение реакции в условиях химического равновесия. Если же произведение не равно константе равновесия, то в системе начнется химическое превращение, направленное в сторону достижения химического равновесия. Действительно, из (11.21) и (11.22) следует, что

$$\frac{\Pi}{K} = \frac{\Pi k^-}{k^+} = \frac{k^- c_{\text{B}_1}^{b_1} c_{\text{B}_2}^{b_2} \dots}{k^+ c_{\text{A}_1}^{a_1} c_{\text{A}_2}^{a_2} \dots}$$

или с учетом (11.21) и (11.22) $\Pi/K = v^-/v^+$. Следовательно, если произведение реакции больше константы равновесия, то скорость обратной реакции будет превышать скорость прямой реакции, т. е. процесс пойдет в сторону уменьшения концентрации продуктов и увеличения концентрацией реагентов, и Π будет уменьшаться. Если же $\Pi < K$, то скорость прямой реакции будет больше скорости обратной, и процесс пойдет в сторону увеличения произведения реакции до тех пор, пока оно не достигнет значения, равного K , т. е. не наступит равновесие. Таким образом, сопоставление величины произведения реакции с константой равновесия указывает, в каком направлении должен развиваться химический процесс.

Если воспользоваться записью стехиометрического уравнения реакции в виде (11.2), то произведение реакции может быть записано в виде

$$\Pi = c_1^{y_1} c_2^{y_2} \dots, \quad (11.23)$$

а константа равновесия

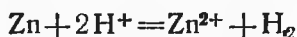
$$K = \bar{c}_1^{y_1} \bar{c}_2^{y_2} \dots \quad (11.24)$$

Следует подчеркнуть, что состояние химического равновесия не является состоянием покоя, в котором отсутствует химическое превращение. Просто в силу равенства скоростей прямой и обратной

реакций прекращается видимое изменение концентраций компонентов смеси. Если воспользоваться мечеными атомами, то нетрудно зарегистрировать продолжающийся химический процесс. Можно, например, в рассмотренном случае реакции водорода с иодом довести реакцию до равновесия, а затем ввести очень маленькую (индикаторную) добавку I_2 , содержащую радиоактивный изотоп иода ^{125}I . Если добавленное количество иода мало по сравнению с уже имевшимся в реакционной смеси, то равновесие не нарушится, т. е. химический анализ смеси не регистрирует никаких изменений состава смеси. В то же время анализ изотопного состава покажет, что постепенно содержание радиоактивного иода в I_2 начнет уменьшаться, а в HI накапливаться радиоактивный $H^{125}I$. Это происходит потому, что в смеси продолжается химическое превращение. Из HI , который в первый момент после введения изотопа состоит практически только из стабильного изотопа иода ^{127}I , продолжается образование H_2 и $^{127}I_2$. Из $^{125}I_2$ продолжается образование молекул $H^{125}I$. Процесс можно наблюдать до тех пор, пока радиоактивный изотоп не распределится равномерно между I_2 и HI . Можно убедиться, что и после этого химическое превращение не прекращается, если ввести в ту же реакционную смесь индикаторную добавку либо другой изотоп иода, либо изотоп водорода 2H_2 или 3H_2 .

Из сказанного выше может создаться впечатление, что речь идет о частном случае гомогенных реакций, скорость которых описывается законом действия масс. Это, однако, не так. Как будет показано при строгом рассмотрении теории химического равновесия, важным свойством равновесных состояний является их независимость от пути превращения. Поэтому, даже если реакция является сложной, т. е. состоит из нескольких стадий, и скорость ее не описывается уравнением (11.17), она придет к тому же равновесному состоянию, как если бы она протекала как простая реакция в одну стадию и, следовательно, подчинялась бы кинетическим уравнениям (11.19) и (11.20).

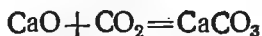
Что касается гетерогенных реакций, то для них понятие произведения реакции и константы равновесия сохраняет смысл, если хотя бы один из компонентов реакции находится в фазе переменного состава. При этом для величин Π и K сохраняются выражения (11.22) и (11.21), но в них вводятся только концентрации компонентов реакции, находящихся в фазе переменного состава. При этом принято для газов в качестве меры их концентрации использовать парциальные давления. С учетом сказанного для реакции



уравнение произведения реакции запишется в виде

$$\Pi = p_{H_2} c_{Zn^{2+}} / c_{H^+}^2,$$

а для реакции



в виде

$$\Pi = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}.$$

В последнем случае константа равновесия

$$K = \frac{1}{\bar{p}_{\text{CO}_2}},$$

где $\bar{p}_{\text{CO}_2}$ — равновесное давление диоксида углерода над карбонатом кальция. Если давление CO_2 выше равновесного давления, то произведение реакции ниже константы равновесия и отсюда совершенно так же, как для гомогенных реакций, процесс будет идти в сторону возрастания произведения реакции, т. е. в сторону уменьшения парциального давления CO_2 . Это значит, что CO_2 будет связываться оксидом кальция. Наоборот, если равновесное давление окажется выше, чем реальное давление CO_2 (в случае этой реакции равновесное давление растет с ростом температуры, т. е. такого положения можно достигнуть при достаточно высокой температуре), произведение реакции окажется меньше, чем константа равновесия, и процесс пойдет в направлении уменьшения произведения реакции, т. е. в сторону увеличения парциального давления CO_2 (начнется разложение CaCO_3 до CaO и CO_2).

Из изложенного следует, что вопрос о равновесии химической реакции тесно связан с вопросом о направлении химического процесса. Изучением химического равновесия и направления химического процесса занимается раздел физической химии, получивший название *химическая термодинамика*.

ГЛАВА 12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА В МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Поведение любой макроскопической системы подчиняется нескольким фундаментальным принципам, на которых основана *термодинамика* — наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем и происходящих в них процессах. Эти принципы (*начала термодинамики*) являются одним из крупнейших научных обобщений многочисленных наблюдений и результатов экспериментов (*феноменологическая термодинамика*) и находят обоснование в статистическом подходе к описанию систем, состоящих из очень большого числа частиц (*статистическая термодинамика*) с помощью распределения по состояниям, элементы которого изложены в § 1.3. Законы термодинамики устанавливают важнейшие связи (*термодинамические соотношения*) между изменениями функций и параметров состояния (*термодинамических величин*), и прежде всего

таких, как внутренняя энергия, энтропия, температура, давление и объем, рассмотренных в гл. 9. Термодинамические соотношения позволяют сформулировать общие условия равновесия (*термодинамического равновесия*) макроскопических систем и определить направление самопроизвольно протекающих в них процессов.

Основные законы термодинамики являются общими для всех макроскопических систем независимо от природы образующих их частиц и характера взаимодействия между ними. Поэтому термодинамическому описанию химических систем и процессов (*химической термодинамике*) должно предшествовать изложение общих принципов термодинамики и связанных с ними основных термодинамических понятий и соотношений.

§ 12.1. Равновесные и неравновесные процессы

Процессы в макроскопических системах, как правило, сопровождаются возникновением на промежуточных этапах неравновесных состояний. Поясним это несколькими примерами.

Начнем с рассмотрения процесса, состоящего в изменении температуры, т. е. нагревания или охлаждения. Будем в дальнейшем считать, что температура системы задается температурой термостата, в который помещена эта система (см. § 9.1, рис. 58). Для простоты рассмотрим нагревание твердого тела сферической формы. Перенесем это тело из термостата с температурой T_1 в термостат с более высокой температурой T_2 . Ясно, что прогрев тела начнется с поверхности сферы, и в первый же момент температура на поверхности станет выше, чем внутри. Самый наружный слой практически мгновенно примет температуру T_2 , в то время как в центре сферы его сохранится температура T_1 . Таким образом сразу же система перейдет в состояние с неравномерным распределением температуры. В рассматриваемом случае температура в каждый момент времени будет определенной возрастающей функцией расстояния от центра сферы. Следовательно, нагреваемое тело сразу же после помещения в термостат переходит в неравновесное состояние. Постепенно в результате процесса теплопередачи температура будет выравниваться. Строго говоря, для полного выравнивания температуры потребовалось бы бесконечно большое время. Практически же за какое-то конечное время перепад температуры от поверхности к центру сферы станет несущественно малым, и система перейдет в равновесное состояние. При этом установится тепловое равновесие между твердым телом (системой) и термостатом.

Естественно, что то же самое произойдет при нагревании твердого тела произвольной формы, только распределение температуры по телу будет иметь более сложный вид. При нагревании жидкости или газа может начаться относительное перемещение слоев вещества, имеющих разную температуру,— конвекция, которая существенно ускорит процесс выравнивания температуры в системе. Еще

больше можно ускорить выравнивание температуры механическими воздействиями — перемешиванием или встряхиванием.

Из рассмотренного примера можно сделать два заключения, которые, как будет видно, имеют общее значение. Первое состоит в том, что при нарушении равновесия между системой и окружающей средой (в рассмотренном случае помещение тела в термостат с более высокой температурой, чем температура тела) в системе возникают неравновесные состояния. Второе состоит в том, что в такой системе с конечной скоростью начинается процесс, приводящий в конечном итоге к новому равновесному состоянию системы.

Теперь рассмотрим расширение или сжатие системы в результате уменьшения или соответственно увеличения давления. В качестве модели такой системы рассмотрим вещество под поршнем (1) (рис. 74), притертым к стенкам цилиндра (2) и способным скользить вдоль этих стенок без трения. Во внутреннюю поверхность цилиндра встроена система защелок (4), которая позволяет фиксировать поршень в нескольких различных положениях. В каждом из этих положений фиксируется определенный объем системы под поршнем. Если же положение поршня не зафиксировано, т. е. он может скользить вдоль стенок, то поршень будет перемещаться до тех пор, пока внешняя сила F , приложенная к поршню (3), не уравновесит силу, действующую на поршень со стороны системы и равную

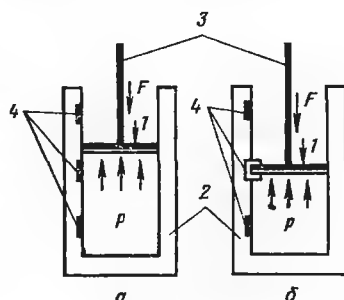


Рис. 74. Газ в цилиндре под поршнем при положении поршня:

a — свободном; b — фиксированном, $pS > F$

$$F = pS, \quad (12.1)$$

где p — давление в системе; S — площадь поверхности поршня. Поскольку изменение давления наиболее существенно сказывается на состоянии газа, то в дальнейшем будем полагать, что под поршнем находится газ или смесь газов.

Если резко уменьшить силу, действующую на поршень извне, то равновесие сил будет нарушено и поршень начнет перемещаться вверх. Объем газа будет возрастать, а его давление соответственно падать. Расширение будет продолжаться до тех пор, пока в результате уменьшения давления не восстановится равновесие сил. Естественно, что при перемещении поршня вверх расширяться будут в первую очередь слои газа, непосредственно примыкающие к поршню. Более удаленные слои газа изменят давление несколько позже. Выравнивание давления идет существенно быстрее, чем выравнивание температуры, однако для этого все же требуется не-

которое, вполне поддающееся измерению время. Следовательно, и в этом случае система пройдет через промежуточные неравновесные состояния, в данном случае с неравномерным распределением давления вдоль системы.

Наконец, рассмотрим растворение в воде какой-либо соли, растворимость которой растет с температурой, например, хлорида калия. Пусть это будет система, которая в начальном состоянии представляет собой насыщенный раствор хлорида калия над его кристаллами. Если повысить температуру системы, то в силу увеличения растворимости раствор перестанет быть насыщенным и начнется растворение дополнительного количества хлорида калия. Очевидно, что растворение будет происходить на поверхности кристаллов, т. е. в данной области возникнет более высокая концентрация соли, чем в остальной части раствора. В результате диффузии (см. § 18.1) постепенно будет происходить выравнивание концентраций (этот процесс можно ускорить механическими воздействиями — перемешиванием, встряхиванием) и в конечном итоге во всем объеме образуется раствор с концентрацией, соответствующей растворимости при новой температуре. Однако процесс будет развиваться через промежуточные неравновесные состояния с неравномерным распределением концентраций по фазе переменного состава — раствору.

Из приведенных примеров видно, что переход системы из одного равновесного состояния в другое проходит через промежуточные неравновесные состояния. Такой процесс называют *неравновесным процессом*. Степень неравновесности промежуточных состояний системы в ходе некоторого процесса, а тем самым и степень неравновесности процесса в целом, могут быть охарактеризованы максимальным в пределах системы перепадом того свойства, которое изменяется в рассматриваемом процессе. Так, максимальная неравновесность при нагревании сферического тела наблюдается в начальный момент и характеризуется интервалом $(T_2 - T_1)$. В рассматриваемом случае растворения KCl при повышении температуры максимальная неравновесность может быть охарактеризована разностью его растворимостей при начальной и конечной температурах, т. е. $s_2 - s_1$, поскольку в начале процесса в верхней части раствора концентрация еще s_1 , а в нижней, вблизи поверхности растворяющихся кристаллов, s_2 .

Из сказанного нетрудно представить, как можно уменьшить степень неравновесности процесса. Для этого нужно постепенно изменять внешнее воздействие. Так, нагревание тела от T_1 до T_2 можно провести, либо постепенно изменяя температуру термостата, либо проводя тело через систему из n термостатов, температура каждого из которых отличается от предыдущего на $\Delta T = (T_2 - T_1)/n$, выдерживая нагреваемую систему в каждом из термостатов такое время, которое достаточно для практически полного выравнивания температуры. При этом нагревание тела от температуры T_1 до темпера-

туры T_2 будет проходить через серию промежуточных состояний, не равновесность которых по температуре не будет превышать ΔT . При увеличении числа ступеней нагревания n промежуточные состояния будут приближаться к равновесным, но одновременно будет увеличиваться время осуществления процесса. В пределе систему можно провести через последовательность равновесных состояний, т. е. осуществить *равновесный процесс*. Однако на это потребуются бесконечно большое время.

Отметим одну важную особенность равновесного процесса. Он может быть проведен в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных состояний, что и прямой процесс. Например, равновесное охлаждение тела от температуры T_2 до температуры T_1 пройдет через тот же ряд промежуточных равновесных состояний с температурами в интервале T_1 — T_2 , через которые эта система проходила при равновесном нагревании. Иначе обстоит дело при неравновесном охлаждении. Состояния, которые будет проходить сферическое тело с начальной температурой T_2 , помещенное в термостат с температурой T_1 , будут отличаться от тех состояний, через которые проходила эта же система при нагревании. Действительно, перепад температур в этом теле будет таков, что температура внутри сферы будет выше, чем на поверхности, которая практически сразу же примет температуру термостата. Температура будет убывающей функцией расстояния до центра сферы, в то время как при нагревании она была возрастающей функцией этого расстояния.

То же относится и к рассмотренным процессам сжатия и расширения газа. Если сжимать газ под поршнем, то давление газа в слоях, непосредственно примыкающих к поршню, будет в течение некоторого небольшого времени выше, чем в отдаленных слоях газа. При расширении направление изменения давления будет противоположным. При охлаждении насыщенного раствора хлорида калия в силу уменьшения растворимости концентрация соли станет выше, чем ее растворимость, возникнет так называемый пересыщенный раствор. Известно, что формирование кристаллов соли идет лучше на гранях уже существующих кристаллов. Поэтому выпадение в осадок избыточного количества KCl будет происходить вблизи осадка соли, и концентрация раствора здесь будет ниже, чем в остальной его части.

Процесс, который может быть проведен в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных состояний, через которую развивался прямой процесс, причем так, что окружающая среда возвращается в исходное состояние, в термодинамике называют *обратимым процессом*. Подытоживая сказанное, можно заключить, что равновесный процесс является обратимым, а неравновесный — *необратимым*. В дальнейшем будем избегать этого термина, чтобы не путать введенное понятие обратимости с широко используемым в химии (описанным в предыдущей главе) понятием

обратимости химического процесса, и будем использовать термины «равновесный» и «неравновесный» процесс.

Описание неравновесного состояния системы и тем более описание его изменения во времени — сложная математическая задача. Поэтому в основном будут рассматриваться равновесные процессы или там, где это возможно, лишь начальные и конечные состояния системы, в которой протекает изучаемый процесс.

§ 12.2. Изменение экстенсивных свойств в макроскопическом процессе

Химические процессы сопровождаются изменением массы и состава отдельных фаз системы. Эти изменения, вызванные переходами вещества между фазами, а также химическими превращениями, приводят к изменению свойств, характеризующих состояние системы (объем, энергия, энтропия и др.). К изменению свойств может приводить и изменение параметров состояния. Поэтому для выделения эффектов (изменений), обусловленных химическими процессами, последние необходимо проводить в условиях постоянства физических параметров, определяющих состояние системы.

Процесс, происходящий при постоянной температуре, называют *изотермическим*. Чтобы провести изотермический процесс, систему помещают в термостат, принцип действия которого описан в § 9.1.

Процесс, происходящий при постоянном давлении, называют *изобарным*. При постоянном давлении находится, например, любая система, сообщающаяся с атмосферой, так как давление в такой системе равно атмосферному. В качестве системы, находящейся при постоянном давлении, обычно рассматривают газ, находящийся под свободно перемещающимся поршнем. Если к поршню приложена постоянная внешняя сила F , то в соответствии с (12.1) давление газа будет постоянным и равным F/S .

Процесс, не сопровождающийся изменением объема системы, называется *изохорным*. Такой процесс может протекать в любом закрытом сосуде, в колбе, закрытой пробкой или краном, а также в цилиндре, содержащем газ под поршнем при фиксированном положении поршня.

Если процесс происходит при постоянной температуре и постоянном давлении, то его называют *изобарно-изотермическим*. Если процесс происходит при постоянных объеме и температуре, он называется *изохорно-изотермическим*.

Простейшим типом макроскопической системы является однокомпонентная гомогенная система. Очевидно, что в такой системе процесс должен сопровождаться изменением хотя бы одного из двух физических параметров, определяющих состояние системы. Действительно, два параметра полностью определяют состояние такой системы, и если они оба остаются неизменными, то остаются неизменными и все остальные свойства системы, т. е. никакого макро-

скопического процесса в системе вообще не происходит. В частности, в гомогенной системе в отсутствие химического превращения не может протекать ни изобарно-изотермический, ни изохорно-изотермический процесс.

В гетерогенной системе, состоящей из одного вещества, присутствующего одновременно в двух или большем числе фаз при постоянных температуре и давлении или объеме, может идти процесс перехода вещества из одной фазы в другую. Например, в системе, представляющей собой смесь воды со льдом, может идти переход молекул H_2O из твердой фазы в жидкую — плавление льда, а также переход тех же молекул из жидкой фазы в твердую — замерзание воды. В системе, состоящей из воды и находящегося над ее поверхностью водяного пара, может происходить испарение воды или конденсация пара. Переход вещества из одной фазы в другую сопровождается изменением суммарных характеристик системы.

Для определенности рассмотрим изобарно-изотермический процесс в двухфазной системе. Суммарное экстенсивное свойство для этой системы может быть записано в виде

$$\Phi_n = \Phi^{(1)}n^{(1)} + \Phi^{(2)}n^{(2)},$$

где Φ — молярное свойство; n — число молей, а индексами сверху отмечается, к какой из двух фаз относится величина. Величины $\Phi^{(1)}$ и $\Phi^{(2)}$ не изменяются в рассматриваемом процессе, поскольку это однозначные функции давления и температуры, а последние приняты постоянными. Изменяются в ходе процесса величины $n^{(1)}$ и $n^{(2)}$, причем сколько вещества уходит из первой фазы, столько и приходит во вторую, т. е. $dn_2 = -dn_1$. Обозначаем эту величину как $d\xi$. Фактически эта величина — химическая переменная для такого простого превращения, каким является переход вещества из одного агрегатного состояния в другое. Изменение свойства Φ запишется в виде

$$d\Phi = \Phi^{(1)}dn_1 + \Phi^{(2)}dn_2 = (\Phi^{(2)} - \Phi^{(1)})d\xi. \quad (12.2)$$

Например, изменение объема в системе вода — лед при плавлении запишется в виде

$$dV = (V^{(2)} - V^{(1)})d\xi,$$

где индекс (1) относится ко льду, а индекс (2) — к воде. Как известно, плотность воды выше плотности льда* и соответственно молярный объем воды меньше, чем молярный объем льда, т. е. $V^{(1)} > V^{(2)}$, и плавление льда сопровождается уменьшением объема системы. Аналогично можно записать изменение энтропии при плавлении льда:

$$dS = (S^{(2)} - S^{(1)})d\xi,$$

* В этом отношении вода — довольно редкое исключение: у большинства веществ плотность твердой фазы выше, чем жидкой.

где $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ — молярные энтропии льда и воды. Молярная энтропия воды выше таковой для льда в силу большей неупорядоченности жидкого состояния по сравнению с твердым, и плавление сопровождается увеличением энтропии рассматриваемой системы. Те же выражения при $d\xi < 0$ описывают изменение объема и энтропии при замерзании воды.

Изобарно-изотермический переход вещества из одной фазы в другую может происходить в системе, представляющей собой раствор и какой-либо из компонентов раствора в чистом виде (система раствор — чистый компонент). Например, это происходит в системе, состоящей из раствора KCl и кристаллов KCl (чистый компонент). В аналогичной системе происходит испарение растворителя из раствора, например переход части молекул воды из раствора какой-либо соли в водяной пар, находящийся над раствором, — система раствор — пар (чистый компонент). Еще одним примером может служить вымерзание льда из разбавленного раствора какой-либо соли. Система, в которой происходит этот процесс, состоит из раствора и льда (чистый компонент).

Будем отмечать, как и в предыдущем случае, верхними индексами величины, относящиеся к разным фазам: индексом (1) величины, характеризующие чистый компонент, а индексом (2) — величины, характеризующие раствор. Кроме того, отметим нижним индексом «1» величины, относящиеся к компоненту, присутствующему в обеих фазах. Пусть из первой фазы во вторую переходит dn_1 молей компонента. Тогда изменение некоторой суммарной экстенсивной величины в первой фазе составит $\Phi_1^{(1)}dn_1$. Изменение суммарной величины для раствора при этом можно выразить, воспользовавшись понятием парциальной молярной величины (см. § 9.5). В соответствии с определением (9.22) изменение составит $\bar{\Phi}_1^{(2)}dn_1$. Следовательно, суммарное изменение свойства Φ_n в рассматриваемой системе

$$d\Phi_n = (\bar{\Phi}_1^{(2)} - \Phi_1^{(1)})dn_1 = (\bar{\Phi}_1^{(2)} - \Phi_1^{(1)})d\xi. \quad (12.3)$$

Например, изменение энтропии при растворении дополнительного количества dn_{KCl} молей KCl в растворе KCl

$$dS_n = (\bar{S}_{KCl}^{(p)} - S_{KCl}^{(tr)})dn_{KCl},$$

где $\bar{S}_{KCl}^{(p)}$ — парциальная молярная энтропия KCl в растворе; S_{KCl}^{tr} — молярная энтропия твердого хлорида калия.

В рассмотренных случаях изменялось количество некоторого компонента системы в отдельных фазах, но полное количество каждого компонента оставалось постоянным. Если в системе происходит химический процесс, то он сопровождается изменением полного числа молей компонентов, участвующих в химическом превращении. Выведем выражение для изменения некоторого экстенсивного свойства систем Φ_n в результате химического превращения. Для этого запи-

шем это свойство, как функцию чисел молей отдельных компонентов с учетом (9.27):

$$\Phi_n = \sum n_i \bar{\Phi}_i. \quad (12.4)$$

В этой записи под $\bar{\Phi}_i$ подразумевается либо молярное свойство i -го компонента, если он образует отдельную фазу, либо парциальное молярное свойство, если он находится в растворе или газовой смеси.

Например, реакция между CO_2 и CaO протекает в системе, состоящей из CO_2 , CaO и CaCO_3 , причем каждый из компонентов образует отдельную фазу. Объем системы в соответствии с общей формулой (12.4) запишется так:

$$V_n = n_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} + n_{\text{CaO}} V_{\text{CaO}} + n_{\text{CaCO}_3} V_{\text{CaCO}_3}.$$

При реакции металлического цинка с соляной кислотой система состоит из раствора, содержащего ионы H^+ , Zn^{2+} и Cl^- и воду, из кусочков цинка, образующих отдельную фазу, и газообразного водорода (для упрощения не учитывается наличие в газообразном водороде некоторого количества водяного пара и наличие в растворе некоторого небольшого количества растворенного водорода). В соответствии с общей формулой (12.4) можно написать выражение для полной энтропии системы в виде

$$S_n = n_{\text{Zn}} S_{\text{Zn}} + n_{\text{H}_2} S_{\text{H}_2} + n_{\text{H}^+} \bar{S}_{\text{H}^+} + n_{\text{Zn}^{2+}} \bar{S}_{\text{Zn}^{2+}} + \\ + n_{\text{Cl}^-} \bar{S}_{\text{Cl}^-} + n_{\text{H}_2\text{O}} \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $\bar{S}_i$ — парциальные молярные энтропии компонентов раствора.

При изменении числа молей каждого из компонентов на некоторую величину dn_i общее изменение свойства Φ_n в соответствии с определением парциальных молярных величин компонентов раствора (9.26) и молярных величин чистых компонентов при постоянных p и T запишется в виде

$$d\Phi_n = \sum \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (12.5)$$

Это выражение справедливо независимо от того, по какой причине произошли изменения чисел молей компонентов. Если рассматривать открытые системы (см. § 11.1), то можно было бы описать с помощью равенства (12.5) изменение суммарного свойства в результате добавления в раствор каких-либо компонентов или в результате их изъятия (например, из описанной выше системы можно вынуть маленький кусочек цинка, не успевший раствориться в соляной кислоте).

Применим выражение (12.5) к случаю, когда изменение чисел молей компонентов происходит в результате химического превращения, описываемого стехиометрическим уравнением (11.2). Тогда

между величинами dn_i существует взаимосвязь, определяемая соотношениями (11.6). Заменяя dn_i на $y_i d\xi$, приходим к выражению

$$d\Phi_n = \left(\sum y_i \bar{\Phi}_i \right) d\xi = \Delta\Phi d\xi. \quad (12.6)$$

Величина $\Delta\Phi$ может быть также записана в виде, соответствующем стехиометрическому уравнению (11.1):

$$\Delta\Phi = \sum b_j \bar{\Phi}_{B_j} - \sum a_i \bar{\Phi}_{A_i}. \quad (12.7)$$

Эту величину можно назвать молярным изменением свойства Φ в химическом процессе. $\Delta\Phi$ — функция давления и температуры, а если в системе имеются фазы переменного состава, то и функция состава. Поэтому она может изменяться в ходе химического превращения.

Рассмотрим, как будет изменяться ΔS в ходе растворения цинка в соляной кислоте в закрытом сосуде. Для этой реакции, описываемой уравнением $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$,

$$\Delta S = \bar{S}_{Zn^{2+}} + S_{H_2} - 2\bar{S}_{H^+} - S_{Zn}.$$

В соответствии с (9.6) S_{H_2} в ходе реакции будет уменьшаться, так как в постоянном объеме будет накапливаться все большее количество водорода и тем самым объем, приходящийся на 1 моль, будет уменьшаться; $\bar{S}_{Zn^{2+}}$ будет уменьшаться в соответствии с (9.9), поскольку концентрация ионов цинка растет, а $\bar{S}_{H^+}$ будет расти в соответствии с той же формулой в силу уменьшения концентрации ионов H^+ ; S_{Zn} изменяться не будет, так как цинк — компонент, образующий фазу постоянного состава, и его молярные характеристики не изменяются. В итоге можно прийти к выводу, что ΔS по мере превращения убывает.

§ 12.3. Изменение внутренней энергии в макроскопическом процессе

Макроскопический процесс может сопровождаться изменением внутренней энергии системы. При этом выполняется закон сохранения энергии, т. е. чтобы увеличить внутреннюю энергию, нужно сообщить системе дополнительную энергию из окружающей среды, чтобы уменьшить внутреннюю энергию, нужно отвести избыточную энергию в окружающую среду. Отвод и подачу энергии можно осуществить двумя принципиально отличающимися способами.

Можно передать энергию в неупорядоченной форме, т. е. в виде теплового движения молекул. В этом случае говорят, что система получает или отдает энергию в виде *теплоты*. Принято считать теплоту, получаемую системой, положительной.

Можно передать энергию и другим способом — затратить ее для

создания упорядоченных преобразований в окружающей среде. В этом случае говорят, что система совершает *работу*. Работа считается положительной, если она совершается системой.

Сказанное можно записать в виде соотношения

$$\Delta U_{\text{п}} = Q - W, \quad (12.8)$$

где Q — теплота, подведенная к системе; W — работа, совершенная системой. Это соотношение, представляющее собой частную форму записи закона сохранения энергии, известно в физике как *первое начало термодинамики*.

Одно и то же изменение состояния системы и, следовательно, одно и то же изменение внутренней энергии может быть достигнуто разными способами, или, как часто говорят, разными путями. Теплота и работа при этом могут оказаться совершенно различными, хотя, естественно, в силу (12.8) разность этих величин будет одна и та же. Это можно наглядно продемонстрировать на примере расширения газа под поршнем (рис. 75). Будем считать газ идеальным. Поместим цилиндр с газом в термостат. Поскольку внутренняя энергия идеального газа — функция только температуры, расширение газа не будет сопровождаться изменением внутренней энергии, т. е. в этом случае $\Delta U = 0$. Рассмотрим такое расширение газа, при котором расстояние поршня от основания цилиндра возрастет от h_1 до h_2 . В начальном состоянии объем газа равен Sh_1 , а в конечном состоянии Sh_2 , где S — площадь сечения поршня. Если к поршню извне не приложено никакой силы (скажем, происходит свободное перемещение поршня в вакууме), то процесс не связан с совершением работы, т. е. $W = 0$. Следовательно, и $Q = 0$, т. е. газ в этом процессе не получает теплоты от термостата. Если же на поршень действует некоторая сила F (она не должна превышать величины $p_2 S$, где p_2 — давление газа в конечном состоянии, иначе поршень не сможет достигнуть верхнего положения), то перемещение поршня, приводящее к тому же самому конечному состоянию газа, будет связано с совершением работы, равной $F(h_2 - h_1)$. В этом случае газ должен будет получить от термостата теплоту Q , равную совершенной работе.

Таким образом, теплота и работа процесса зависят от пути, по которому проходит процесс, в то время как изменение внутренней энергии, как и любой функции состояния, не может зависеть от пути и определяется только начальным и конечным состояниями системы.

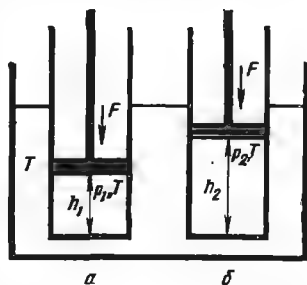


Рис. 75. Расширение газа под поршнем при постоянной температуре термостата T :

a — начальное состояние; b — конечное состояние

Если изменение состояния и тем самым изменение внутренней энергии бесконечно мало, то (12.8) следует записывать в виде

$$dU_{\pi} = \delta Q - \delta W. \quad (12.9)$$

Символ δ перед величинами Q и W означает, что речь идет о бесконечно малых величинах, которые не могут быть представлены как дифференциалы (бесконечно малые изменения) каких-либо функций, в то время как dU_{π} есть дифференциал внутренней энергии, т. е. бесконечно малое изменение U_{π} , однозначно соответствующее определенным изменениям параметров, определяющих состояние рассматриваемой системы.

Если расширение или сжатие системы происходит равновесно, т. е. внешняя сила уравновешена со стороны системы

$$F = pS,$$

где S — площадь поверхности, то работу, совершаемую при бесконечно малом перемещении dn , можно записать так:

$$\delta W = F dh = pS dh.$$

Но Sdh есть изменение объема системы. Следовательно, в равновесном процессе

$$\delta W = p dV_{\pi}. \quad (12.10)$$

Работа, совершаемая системой за счет расширения, является не единственным, а с точки зрения физической химии даже не главным видом работы. Вспомним, что мышца совершает механическую работу в результате изменения формы мышечного волокна (мышечного сокращения), а гальванический элемент — за счет создаваемой в нем разности электрических потенциалов между электродами. В то же время работа расширения — неизбежный компонент полной работы, совершаемой системой в процессе, сопровождающемся изменением объема системы. В силу этого в физической химии работу разделяют на работу расширения и все остальные компоненты, которые в сумме называют *полезной работой** W' .

В изохорном процессе работа расширения равна нулю, и если в этом процессе не совершается полезной работы, то, согласно (12.9),

$$\delta Q_V = dU_{\pi}. \quad (12.11)$$

Так как, согласно (9.2),

$$dU_{\pi} = (C_V)_{\pi} dT,$$

то

$$\delta Q_V = (C_V)_{\pi} dT. \quad (12.12)$$

* Из этого исторически сложившегося определения не следует делать вывод, что работа расширения является «бесполезной». Достаточно вспомнить, что именно работа расширения приводит в движение паровые машины и двигатели внутреннего сгорания.

Следовательно, изохорную теплоемкость можно определить как количество теплоты, которое необходимо подвести к системе при постоянном объеме, чтобы повысить ее температуру на один градус. В небольшом температурном интервале теплоемкость можно считать не зависящей от температуры и записать (12.12) в виде

$$Q_V = (C_V)_n \Delta T. \quad (12.13)$$

Это соотношение имеет кардинальное значение для экспериментального определения теплоемкостей и теплот процессов. Измерить теплоемкость можно, подводя к системе определенное количество теплоты. Это несложно сделать: помещают в систему проводник определенного сопротивления R и пропускают через него ток силой I в течение времени t . По закону Джоуля — Ленца количество теплоты, выделившееся в проводнике и переданное системе,

$$Q = I^2 R t.$$

Измерив повышение температуры ΔT в системе, можно по уравнению (12.13) определить ее теплоемкость. Наоборот, если в системе с известной теплоемкостью $(C_V)_n$ выделилось некоторое количество теплоты Q , то его нетрудно определить, измерив вызванное этой теплотой повышение температуры.

Для изобарного процесса, в котором не совершается полезная работа, из (12.9) и (12.10) следует (постоянная величина p вносит-ся под знак дифференциала)

$$\delta Q_p = dU_n + p dV_n = d(U_n + pV_n) = dH_n, \quad (12.14)$$

где H_n — энтальпия системы — функция состояния, определяемая соотношением (9.3).

Подобно тому как это было сделано для изохорного процесса, можно выразить количество теплоты, поступающей в систему при постоянном давлении, через изобарную теплоемкость, определение которой дается формулой (9.4):

$$\delta Q_p = (C_p)_n dT. \quad (12.15)$$

Соотношения (12.11) и (12.14), записанные для бесконечно малого изменения, можно записать в конечном виде:

$$Q_V = \Delta U_n \quad (V_n = \text{const}); \quad (12.16)$$

$$Q_p = \Delta H_n \quad (p = \text{const}). \quad (12.17)$$

Из полученных выражений следует, что в некоторых частных случаях, а именно для изохорного и изобарного процессов, протекающих без совершения полезной работы, количество теплоты, получаемое системой, однозначно определяется изменением функции состояния U (или H) и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути, по которому развивался процесс.

Для процесса, представляющего собой переход одного агрегатного состояния вещества в другое, из (12.17) следует, что при постоянном давлении теплота этого перехода (теплота плавления, теплота испарения) равна изменению энтальпии. Тем самым молярная теплота перехода равна разности молярных энтальпий конечного и начального состояний. *Молярная теплота плавления* определяется как

$$L_{пл} = H_{жидк} - H_{тв} = \Delta H_{пл}, \quad (12.18)$$

а *молярная теплота испарения*

$$L_{исп} = H_{пер} - H_{жидк} = \Delta H_{исп}. \quad (12.19)$$

§ 12.4. Изменение энтропии в макроскопическом процессе

Если система получает некоторое количество теплоты Q , т. е. ей сообщается некоторая дополнительная энергия в форме неупорядоченного теплового движения молекул, должно происходить увеличение энтропии системы, поскольку энтропия характеризует степень неупорядоченности системы. Следовательно, должна существовать некоторая связь между количеством теплоты, поступающей в систему, и изменением энтропии. В общем виде эта связь выводится в статистической физике. Здесь будет дан вывод этого соотношения для частного случая, а именно для изотермического расширения идеального газа.

Рассмотрим сначала равновесное расширение. Во время всего процесса сила, действующая извне на поршень, равна pS и убывает по мере расширения газа и связанного с этим уменьшения давления. Внутренняя энергия газа остается неизменной, и в силу первого начала термодинамики теплота, полученная газом от термостата, равна работе, совершенной газом. Эта работа может быть получена интегрированием соотношения (12.10), которое нетрудно провести, выразив давление через объем с помощью уравнения состояния идеального газа (8.1):

$$Q = W = \int_{V_{n1}}^{V_{n2}} p dV_n = \int_{V_{n1}}^{V_{n2}} nRT \frac{dV_n}{V_n} = nRT \ln \frac{V_{n2}}{V_{n1}}.$$

В то же время, согласно (9.6), изменение энтропии газа при изменении объема от V_{n1} до V_{n2}

$$\Delta S_n = S_{n2} - S_{n1} = nS^0 + nR \ln V_{n2} - nS^0 - nR \ln V_{n1} = nR \ln \frac{V_{n2}}{V_{n1}}.$$

Следовательно, в равновесном процессе

$$\Delta S_n = \frac{Q}{T}. \quad (12.20)$$

При неравновесном расширении сила, действующая извне на поршень, всегда меньше, чем pS , и, следовательно, работа, совершаемая газом при неравновесном расширении, всегда меньше, чем при равновесном. Поэтому при одном и том же конечном изменении состояния системы количество теплоты, полученное от термостата, будет меньше, если процесс протекал неравновесно. В то же время изменение энтропии, как и любой функции состояния системы, не зависит от того, по какому пути развивался процесс, и однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы. В силу сказанного, в общем случае вместо (12.20) следует записать

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad (12.21)$$

где знак равенства соответствует равновесному (обратимому) протеканию процесса, а знак неравенства — неравновесному (необратимому).

Соотношение (12.21), выведенное для частного случая изотермического расширения идеального газа, является общим и составляет суть *второго начала термодинамики*. Для бесконечно малого изменения его можно записать как

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (12.22)$$

Приведенные соотношения означают, что увеличение энтропии в системе происходит в результате подведения к системе теплоты и в результате протекающих в системе неравновесных процессов. Последнее нетрудно понять, если вспомнить примеры неравновесных процессов в § 12.1. Выравнивание температуры при нагревании тела, концентраций при растворении соли, давления при резком расширении газа под поршнем — все это процессы, ведущие от более упорядоченного состояния, когда в системе имеется направленное изменение некоторого свойства вдоль системы, к менее упорядоченному. Поэтому все эти процессы должны сопровождаться увеличением энтропии. С помощью соотношения (12.20) понятие энтропии было впервые введено в науку более ста лет назад при разработке теории тепловых двигателей. Значительно позже эта функция была осмыслена с позиций молекулярно-кинетической теории и статической физики как величина, характеризующая степень молекулярной (микроскопической) неупорядоченности макроскопической системы и введена в том виде, как это было сделано нами в § 9.3.

Если подставить (12.22) в (12.9), то получим соотношение, объединяющее первое и второе начала термодинамики:

$$dU_n \leq T dS_n - \delta W.$$

Его принято записывать в виде

$$dU_n \leq T dS_n - p dV_n - \delta W', \quad (12.23)$$

разбивая δW на работу равновесного расширения системы и полезную работу. Знак равенства в этом уравнении соответствует равновесному процессу.

Из (12.21) следует, что в изолированной системе, которая не обменивается теплотой с окружающей средой ($Q=0$), энтропия должна возрастать. В качестве примера можно привести смешение газов в изолированной системе. Пусть в колбах объемом V_{n1} и V_{n2} , соединенных краном, находятся два разных газа в количестве соответственно n_1 и n_2 молей. Если открыть кран, газы через некоторое время полностью перемешаются. В этом случае самопроизвольный процесс происходит без изменения энергии. Нетрудно убедиться, что энтропия системы при этом возрастает. Действительно, до смешения, согласно (9.6), энтропия системы

$$S_n = n_1 S_1^\circ + n_1 R \ln \frac{V_{n1}}{n_1} + n_2 S_2^\circ + n_2 R \ln \frac{V_{n2}}{n_2}.$$

После смешения, когда газы стали занимать объем V_{n1} и V_{n2} , энтропия системы

$$S_n = n_2 S_1^\circ + n_1 R \ln \frac{V_{n1} + V_{n2}}{n_1} + n_2 R \ln \frac{V_{n1} + V_{n2}}{n_2}.$$

Следовательно, произошло изменение энтропии на величину

$$\Delta S_n = n_1 R \ln \frac{V_{n1} + V_{n2}}{V_{n1}} + n_2 R \ln \frac{V_{n1} + V_{n2}}{V_{n2}} > 0,$$

т. е. энтропия системы возросла.

Если в исходном состоянии газы находились при одинаковом давлении, то, согласно (9.18), их молярные доли пропорциональны занимаемым объемам, и уравнение для ΔS_n можно преобразовать к виду

$$\Delta S_n = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

Величина ΔS_n называется *энтропией смешения*. Изотермическое смешение газов всегда сопровождается возрастанием энтропии.

Объединяя выражения (12.22), записанное для равновесного процесса, и (12.12) и относя все экстенсивные величины к 1 моль, нетрудно выразить изменение энтропии с изменением температуры при постоянном объеме в виде

$$dS = \frac{C_V}{T} dT,$$

откуда непосредственно следует формула (9.10). Аналогично из (12.22) и (12.15) можно получить выражение

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_{p=\text{const}} = \frac{C_p}{T}. \quad (12.24)$$

Из этих соотношений видно, что с ростом температуры энтропия вещества всегда увеличивается, так как $C_V > 0$ и $C_p > 0$.

Рассмотрим изменение энтропии при равновесном изобарио-изотермическом изменении агрегатного состояния вещества (фазовом переходе). Объединяя (12.20) и (12.17), получим изменение энтропии при фазовом переходе

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (12.25)$$

В частности, изменение энтропии при плавлении и испарении запишется так:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}; \quad (12.26)$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{исп}}. \quad (12.27)$$

Соотношения (12.24), (12.26) и (12.27) являются основополагающими для расчета энтропии из найденных экспериментально значений теплоемкости C_p при разных температурах, т. е. зависимости $C_p(T)$, и теплот плавления и испарения.

Как указывалось в § 9.3, при абсолютном нуле энтропия равна нулю. Это утверждение, составляющее *третье начало термодинамики*, позволяет говорить об *абсолютной энтропии* вещества (в отличие от энергии). Для вещества в кристаллическом состоянии, согласно (12.24), энтропия при произвольной температуре T , которая ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$,

$$S_{\text{тв}} = \int_0^T \frac{C_p^{\text{тв}}(T)}{T} dT.$$

Энтропия твердого тела при температуре плавления равна соответственно *

$$S_{\text{тв}} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}(T)}{T} dT,$$

а энтропия жидкого состояния при той же температуре с учетом (12.26)

$$(S_{\text{ж}})_{T=T_{\text{пл}}} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}.$$

При произвольной температуре энтропия жидкого состояния найдется как

$$S_{\text{ж}} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{C_p^{\text{ж}}(T)}{T} dT.$$

* Предполагается, что в интервале температур $0 - T$ не происходит изменения аллотропной модификации.

Аналогично для энтропии газа можно написать

$$S_g = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p^{ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \frac{C_p^{ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^T \frac{C_p^g}{T} dT,$$

где $T_{исп}$ — температура кипения, отвечающая тому давлению, при котором находится рассматриваемый газ.

Приведенные соотношения служат главным способом нахождения энтропии веществ, поскольку какие-либо прямые методы измерения энтропии отсутствуют. Для газов, состоящих из не слишком сложных молекул, энтропия может быть вычислена методами статистической физики с использованием данных о геометрии молекул (это нужно для нахождения моментов инерции) и о частотах колебаний. Рассмотрение этих методов выходит за рамки нашего курса.

Упомянутыми, а также некоторыми другими более косвенными методами рассчитана молярная энтропия большого числа химических соединений, а также парциальная молярная энтропия многих ионов в водном растворе. Полученные значения приводятся в специальных справочниках термодинамических величин.

Так как молярная энтропия газа зависит от его молярного объема и, следовательно, от давления, а парциальная молярная энтропия растворенного вещества — от его концентрации, то в справочниках приводят для газов значения S° , соответствующие значению энтропии при стандартном давлении (101,325 кПа), а для растворенных веществ — значения $\bar{S}_i^\circ$, соответствующие парциальной молярной энтропии при определенным образом выбранной стандартной концентрации. Эти значения называют *стандартными значениями* энтропии. Зная S° для газа, с помощью (9.7) легко определить энтропию идеального газа при произвольном давлении. При известной $\bar{S}_i^\circ$ с помощью (9.33) можно вычислить парциальную молярную энтропию растворенного вещества при произвольной концентрации c_i , если при такой концентрации раствор можно считать идеальным.

Значения энтропии в таблицах обычно приводят при одной определенной температуре, а именно при 25°C (298,15 К). Вместе со значениями энтропии обычно приводят необходимые сведения о теплоемкости C_p , которые позволяют рассчитать по (12.24) значение энтропии для любой температуры.

§ 12.5. Направление процесса и условия равновесия

Выведем общие условия, определяющие направление самопроизвольно протекающего изохорно-изотермического и изобарно-изотермического процессов. Под термином *самопроизвольный процесс*

будем понимать любой процесс, который протекает без каких-либо направленных воздействий на систему, за исключением тех, которые обеспечивают постоянство температуры и объема или давления. Это означает, что над системой не совершается никакой полезной работы. Иными словами, самопроизвольным является процесс, полезная работа которого равна нулю или положительна.

Из (12.23) следует, что $\delta W' \leq -dU_n - TdS_n - pdV_n$. Интегрирование обеих частей этого неравенства для изохорно-изотермического процесса ($T = \text{const}$, $dV_n = 0$) приводит к неравенству

$$W'_V \leq -\Delta U_n + T\Delta S_n, \quad (12.28)$$

а интегрирование для изобарно-изотермического процесса ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) — к неравенству

$$W'_p \leq -\Delta U_n + T\Delta S_n - p\Delta V_n = -\Delta H_n + T\Delta S_n. \quad (12.29)$$

В обоих случаях правые части неравенств могут быть записаны в виде изменения некоторых функций, определяемых соответственно как

$$F_n = U_n - TS_n; \quad (12.30)$$

$$G_n = U_n - TS_n + pV_n = H_n - TS_n. \quad (12.31)$$

Функция F называется *энергией Гельмгольца*, функция G — *энергией Гиббса*. Например,

$$\begin{aligned} T\Delta S_n - \Delta U_n &= T(S_{n2} - S_{n1}) - (U_{n2} - U_{n1}) = \\ &= (U_{n1} - TS_{n1}) - (U_{n2} - TS_{n2}) = -\Delta F_n, \end{aligned}$$

и неравенство (12.28) записывается в виде

$$W'_V \leq -\Delta F_n. \quad (12.32)$$

Аналогично для изобарно-изотермического процесса

$$W'_p \leq -\Delta G_n. \quad (12.33)$$

Знак равенства соответствует равновесному процессу. Следовательно, в равновесном процессе совершается максимальная полезная работа, которая для изохорно-изотермического процесса может быть выражена уравнением

$$(W'_V)_{\text{max}} = -\Delta F_n, \quad (12.34)$$

а для изобарно-изотермического процесса — уравнением

$$(W'_p)_{\text{max}} = -\Delta G_n. \quad (12.35)$$

Поскольку изменения функций F и G непосредственно связаны с работой, совершаемой системой, их можно рассматривать как термодинамические потенциалы — соответственно *изохорно-изотермический потенциал* и *изобарно-изотермический потенциал*.

Из определения термодинамических потенциалов (12.30) и (12.31) и из соотношений (12.28) и (12.29) видно, что их изменение можно рассматривать как часть изменения внутренней энергии или энтальпии, которая может быть превращена в полезную работу, совершаемую системой. В связи с этим энергию Гельмгольца часто называют *свободной энергией*, а энергию Гиббса иногда называют *свободной энтальпией*.

Поскольку в самопроизвольном процессе $W' \geq 0$, то, согласно (12.32), в самопроизвольном изохорно-изотермическом процессе

$$\Delta F_n \leq 0 \quad (T, V = \text{const}), \quad (12.36)$$

а в самопроизвольном изобарно-изотермическом процессе, согласно (12.33),

$$\Delta G_n \leq 0 \quad (T, p = \text{const}). \quad (12.37)$$

В обоих случаях самопроизвольный процесс протекает в сторону уменьшения соответствующего термодинамического потенциала. Если термодинамический потенциал достигнет минимального значения, то дальнейшее развитие процесса прекратится. Действительно, чтобы вывести систему из состояния, отвечающего минимуму термодинамического потенциала, нужно, чтобы прошел процесс с увеличением этого потенциала. В силу (12.32) и (12.33) это возможно лишь, если $W' < 0$, что противоречит определению самопроизвольного процесса. Состояние, из которого система не может выйти без совершения над ней работы, называется *состоянием равновесия*.

Таким образом, условие равновесия в системе, находящейся при постоянных объеме и температуре, — минимальное значение энергии Гельмгольца.

Аналогично условием равновесия системы, находящейся при постоянных давлении и температуре, является минимальное значение энергии Гиббса.

Подробнее рассмотрим величину $\Delta F_n = \Delta U_n - T \Delta S$. Из этого выражения и условия (12.30) видно, что при постоянных объеме и температуре в системе может идти процесс как с уменьшением, так и увеличением внутренней энергии. Однако в последнем случае он возможен, только если он будет сопровождаться достаточным увеличением энтропии системы, удовлетворяющим условию $T \Delta S_n > \Delta U_n$. Точно так же в системе при постоянных объеме и температуре может идти процесс как с увеличением, так и с уменьшением энтропии. Последнее отличает рассматриваемые системы от изолированных, в которых самопроизвольный процесс всегда сопровождается возрастанием энтропии. Однако процесс с уменьшением энтропии может идти только в случае, если он сопровождается достаточным уменьшением внутренней энергии системы, удовлетворяющим условию $|\Delta U_n| > T |\Delta S_n|$. Процесс, сопровождающийся одно-

временно увеличением внутренней энергии и уменьшением энтропии при постоянных объеме и температуре, невозможен.

Аналогичное рассуждение можно провести для процесса, протекающего в системе при постоянных давлении и температуре, замечив изменение внутренней энергии на изменение энтальпии.

Итак, на основании второго начала термодинамики можно сделать вывод, что в системе, в которой поддерживаются постоянными температура и давление или объем, процессы идут в сторону уменьшения соответствующего термодинамического потенциала, и минимальное значение этого потенциала соответствует состоянию равновесия системы. Изменение энтропии в системе может быть как положительным, так и отрицательным. Естественно, что здесь нет никакого противоречия с вытекающим из второго начала термодинамики принципом возрастания энтропии, относящимся к изолированной системе. В соответствии с этим принципом, если в системе проходит процесс с уменьшением энтропии, то в окружающей среде, которую вместе с системой можно рассматривать как объединенную изолированную систему, должно произойти компенсирующее возрастание энтропии.

Оба рассмотренных термодинамических потенциала являются экстенсивными величинами. Определяющие их соотношения (12.30) и (12.31) могут быть переписаны для соответствующих молярных величин

$$F = U - TS, \quad (12.38)$$

$$G = H - TS. \quad (12.39)$$

Оба потенциала содержат в качестве слагаемого внутреннюю энергию и могут быть количественно охарактеризованы, если введено начало отсчета либо для самих потенциалов, либо для внутренней энергии. Вопрос о начале отсчета энергии Гиббса, принятом в химической термодинамике, рассмотрен в § 14.2.

Будучи функциями состояния системы, молярные термодинамические потенциалы зависят от параметров состояния системы, а в случае растворов — от их состава. В этом курсе ограничимся рассмотрением зависимостей для энергии Гиббса, которые в основном и будут использоваться при дальнейшем изложении.

Зависимость от давления наиболее существенна для газов. Для идеального газа энтальпия

$$H = U + pV = U + RT$$

не зависит от давления. Энтропия, согласно (9.6),

$$S = S^\circ + R \ln V = S^\circ + R \ln(RT/p) = S^\circ + R \ln RT - R \ln p.$$

Обозначая $S^\circ + R \ln RT$ как S° (энтропия газа в стандартном состоянии), нетрудно получить выражение для зависимости энергии Гиббса идеального газа от давления в виде

$$G = G^\circ + RT \ln p, \quad (12.40)$$

где $G^\circ = H - TS^\circ$ — значение энергии Гиббса в стандартном состоянии, т. е. при $p = 101,325$ кПа (1 атм).

Зависимость G от температуры может быть охарактеризована производной dG/dT , взятой при постоянном давлении. Дифференцирование (12.39) по температуре дает

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_{p=\text{const}} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{p=\text{const}} - T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{p=\text{const}} - S,$$

что с учетом (9.4) и (12.24) приводит к выражению

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_{p=\text{const}} = -S. \quad (12.41)$$

Поскольку энтропия всегда положительная величина, энергия Гиббса — убывающая функция температуры.

§ 12.6. Термодинамика фазовых переходов

Применим выведенные общие условия, определяющие положение равновесия в системе при постоянных p и T и направление изобарно-изотермического процесса, для рассмотрения изменения агрегатного состояния вещества (*фазового перехода*). Изменение G_Π , как и любой экстенсивной функции, в этом случае, согласно (12.2), составляет: $dG_\Pi = (G^{(2)} - G^{(1)})d\xi$, где $d\xi$ — количество вещества, переходящее из первой фазы во вторую. В изобарно-изотермическом процессе $dG_\Pi \leq 0$, и, следовательно, процесс возможен, если $G^{(2)} < G^{(1)}$. При этом вещество переходит из фазы с большим значением в фазу с меньшим значением энергии Гиббса. Поскольку $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$ как функции состояния однозначно определяются значениями p и T в системе, переход вещества из одной фазы в другую при постоянных p и T не сопровождается изменением $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$ и будет идти до конца, т. е. до полного исчезновения фазы, обладающей более высоким значением молярной энергии Гиббса.

Только в случае, когда $G^{(1)} = G^{(2)}$, переход вещества из одной фазы в другую не сопровождается изменением энергии Гиббса и может проходить в обоих направлениях. При этом две фазы (два агрегатных состояния) находятся в равновесии.

Для каждого агрегатного состояния G является функцией температуры. Для трех агрегатных состояний необходимо ввести три функции $G^r(T)$, $G^g(T)$ и $G^l(T)$, представленные графически на рис. 76. Эти функции по-разному изменяются с температурой, поскольку производная энергии Гиббса по температуре, согласно (12.41), есть $-S$, а энтропии разных агрегатных состояний существенно различаются. В соответствии с этим убывание функции $G^l(T)$ на графике отразится более пологой кривой, чем функции $G^g(T)$, а последней, в свою очередь, — более пологой кривой, чем $G^r(T)$. При определенных значениях температуры кривые, изображающие эти зависимости, пересекаются. При температуре, отве-

чающей точке пересечения кривых $G^{тв}(T)$ и $G^ж(T)$, в равновесии находятся твердая и жидкая фазы, и, таким образом, эта точка является точкой плавления ($T_{пл}$). В точке пересечения кривых $G^ж(T)$ и $G^г(T)$ при определенном давлении p будут сосуществовать жидкая и газовая фазы, и это будет точка кипения ($T_{кип}$) вещества при заданном давлении.

При повышении давления в системе кривая $G^г(T)$ должна, в силу (12.40), сместиться вверх (пунктирная линия на рис. 76). Поскольку свойства жидкости мало зависят от давления, можно в первом приближении считать положение кривой $G^ж(T)$ неизменным. Видно, что с повышением давления точка пересечения кривых $G^ж(T)$ и $G^г(T)$ будет перемещаться в область более высоких температур, т. е. температура кипения жидкости возрастает.

Если над жидкостью кроме ее пара находится какой-либо другой газ, нерастворимый в жидкости, то это практически не нарушает равновесия между жидкостью и ее паром, т. е. давление пара не изменяется. Но в этом случае это будет уже не полное давление, а парциальное давление пара. Равновесное парциальное давление пара над жидкостью называется *давлением насыщенного пара*.

Кипение есть испарение жидкости в условиях, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Поэтому взаимосвязь между температурой кипения жидкости и внешним давлением есть одновременно взаимосвязь между температурой жидкости и давлением ее насыщенного пара.

Найдем зависимость равновесного давления пара над жидкостью от температуры. Для этого запишем условие равновесия между жидкостью и паром в виде

$$G^ж(T) = G^г(T) = G^0 + RT \ln p^0,$$

где p^0 — давление насыщенного пара. Продифференцируем это уравнение по температуре

$$\frac{dG^ж(T)}{dT} = \frac{dG^0}{dT} + R \ln p^0 + RT \frac{d \ln p^0}{dT}.$$

Учитывая последовательно, что $\Delta G^ж/dT = -S^ж$; $dG^0/dT = -S^0$; $S^0 - R \ln p = S^г$; $S^г - S^ж = \Delta H_{исп}/T$, приходим к выражению для за-

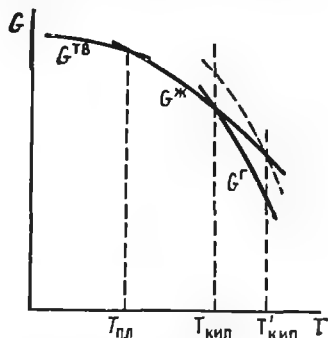


Рис. 76. Зависимость мольной энергии Гиббса вещества от температуры

висимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры *

$$\frac{d \ln p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

Это уравнение известно как *уравнение Клапейрона — Клаузиуса*. Если пренебречь зависимостью $\Delta H_{\text{исп}}$ от температуры, то это уравнение нетрудно проинтегрировать. Интегрирование позволяет связать два равновесных значения давления пара p_1° и p_2° , соответствующие двум температурам T_1 и T_2 , с помощью соотношения

$$\ln \frac{p_2^{\circ}}{p_1^{\circ}} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (12.42)$$

Это соотношение можно использовать различными способами. В частности, оно позволяет определить теплоту испарения какой-либо жидкости, не проводя калориметрических измерений, если известны равновесные давления пара при двух различных температурах. Для этого удобно решить (12.42) относительно $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = -\frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2^{\circ}}{p_1^{\circ}}.$$

Измеренные значения давления паров бензола при 15,4°C (288,55 К) и 60,6°C (333,75 К) равны соответственно 8 и 53,3 кПа. Подставляя эти значения в приведенную формулу, получим молярную теплоту испарения бензола

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{8,31 \cdot 288,55 \cdot 333,75}{333,75 - 288,55} \ln \frac{53,3}{8} = 33\,600 \text{ Дж/моль}.$$

Если в качестве одного из значений давления (например, p_1°) взять 101 325 Па, то соответствующая температура будет равна температуре в точке кипения ($T_1 = T_{\text{кип}}$), и уравнение (12.42) приобретет форму

$$\ln \frac{p}{101\,325} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{кип}}} - \frac{1}{T} \right),$$

применяя которую можно определить упругость пара при интересующей нас температуре T , если известны точка кипения при 101 325 Па и теплота испарения жидкости.

Рассчитаем в качестве примера давление насыщенного пара воды при 25°C ($T = 298,15$ К). Средняя молярная теплота испарения H_2O равна 42,7 кДж/моль, а $T_{\text{кип}} = 373,15$ К. Таким образом,

$$\ln \frac{p}{101\,325} = -\frac{42,7 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{373,15} - \frac{1}{298,15} \right) = -3,47,$$

откуда получаем $p = 3150$ Па.

* При выводе уравнения было использовано выражение (12.41) для производных G^* и G° по температуре, взятых при постоянном полном давлении p . Это можно сделать, поскольку значения p° при не слишком высоком p практически от него не зависят.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса справедливо также и для фазовых переходов между твердым и газообразным агрегатными состояниями вещества (возгонка). Это нетрудно показать, исходя из условия фазового равновесия $G^{тв} = G^г$ и сделав аналогичные приведенным выше преобразования, в которых теперь вместо $G^ж$ будет фигурировать $G^{тв}$, а вместо $\Delta H_{исп}$ — теплота возгонки $\Delta H_{возг} = \Delta H_{пл} + \Delta H_{исп}$.

ГЛАВА 13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Смесь веществ, участвующих в химическом процессе, практически всегда содержит многокомпонентные фазы — растворы. Главная особенность термодинамического описания таких систем связана с использованием парциальных молярных величин, относящихся к отдельным компонентам (см. § 9.5). Поэтому для применения основных принципов термодинамики к растворам и процессам с их участием необходимо прежде всего установить термодинамические соотношения между парциальными молярными величинами.

§ 13.1. Химический потенциал компонента раствора

Чтобы применить основные результаты, полученные в § 12.5 относительно направления изобарно-изотермического процесса и положения равновесия в системе при постоянных давлении и температуре, к системам, содержащим многокомпонентные фазы, нужно ввести понятие парциальной молярной энергии Гиббса. В силу исключительного значения этой величины для химической термодинамики она в отличие от остальных парциальных молярных величин получила специальное название — *химический потенциал*. В дальнейшем химический потенциал будем обозначать буквой μ . В соответствии с общим определением парциальных молярных величин (9.22)

$$\mu_i = \left(\frac{dG_{\pi}}{dn_i} \right)_{p, T, n_j + i = \text{const}} \quad (13.1)$$

При введении в раствор при постоянных давлении и температуре dn_i молей i -го компонента в соответствии с общей формулой (9.28) изменение энергии Гиббса

$$dG_{\pi} = \mu_i dn_i \quad (13.2)$$

Заметим, что под это определение автоматически попадает молярная энергия Гиббса однокомпонентной фазы, поскольку для этой фазы $G_n = G$ и, следовательно,

$$\mu = \left(\frac{dG_n}{dn} \right)_{p, T = \text{const}} = G.$$

При переходе dn_i молей i -го компонента из первой фазы во вторую, согласно (13.2), изменение энергии Гиббса системы

$$dG_n = -\mu_i^{(1)} dn_i + \mu_i^{(2)} dn_i = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dn_i, \quad (13.3)$$

где $\mu_i^{(1)}$ и $\mu_i^{(2)}$ — химические потенциалы i -го компонента соответственно в первой и второй фазах. Поскольку в самопроизвольном изобарно-изотермическом процессе $dG_n < 0$, компонент будет переходить из первой фазы во вторую, если $\mu_i^{(2)} < \mu_i^{(1)}$. Иными словами, компонент переходит из фазы с большим значением химического потенциала в фазу с меньшим его значением.

Равновесие между фазами возможно лишь при условии $dG_n = 0$. Следовательно, условие равновесия между фазами при постоянных давлении и температуре есть равенство химического потенциала общего компонента в обеих фазах:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}. \quad (13.4)$$

Общим условием равновесия между фазами является равенство температур, давлений и химических потенциалов всех компонентов, способных находиться в обеих фазах.

При рассмотрении переходов между агрегатными состояниями было выяснено, что две фазы могут сосуществовать в равновесии не при любых значениях параметров, определяющих состояние системы. Так, жидкость при некоторой произвольно взятой температуре (естественно речь идет о температурах выше точки плавления) может находиться в равновесии с паром только при давлении, равном давлению насыщенного пара при этой температуре. Если поддерживать давление ниже этой величины, то жидкость будет испаряться до тех пор, пока не перейдет полностью в пар. Если же поддерживать давление, превышающее упругость пара, то пройдет полная конденсация пара. Следовательно, в системе жидкость — пар нельзя независимо изменять два параметра p и T . Однако если ввести в газовую фазу еще один компонент, то можно создать любое давление при любой температуре, т. е. в такой системе будут независимо изменяться два параметра. Число параметров, которые можно изменять независимо друг от друга, сохраняя равновесное состояние и не изменяя при этом ни числа компонентов, ни числа фаз, называют числом *термодинамических степеней свободы* макроскопической системы.

Существует простое соотношение между числом степеней свободы S , числом фаз Φ , которые могут сосуществовать при равнове-

сии, и числом компонентов K в системе. Чтобы вывести это соотношение, допустим сначала, что каждая фаза содержит все компоненты и между ними не происходят химические реакции. Тогда для описания состояния системы необходимо задать давление и температуру, а также для каждой фазы ($K-1$) параметр, характеризующий ее состав в молярных долях, т. е. всего $\Phi(K-1) + 2$ параметра. В силу общего условия фазового равновесия химические потенциалы каждого компонента во всех фазах должны быть одинаковы, т. е.

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{\Phi}.$$

Таким образом, для каждого из K компонентов существует $(\Phi-1)$ ограничивающих условий, всего $K(\Phi-1)$ условие. Отсюда число степеней свободы равно числу параметров, подлежащих определению, минус число условий, ограничивающих значения этих параметров:

$$S = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2.$$

Отсутствие какого-либо компонента в некоторой фазе уменьшает на единицу число параметров, необходимых для задания состояния этой фазы, и уменьшает на единицу число ограничивающих условий для этого компонента. Поэтому число степеней свободы остается прежним и, следовательно, соотношение

$$S = K - \Phi + 2 \quad (13.5)$$

пригодно для произвольного случая, когда некоторые или все компоненты присутствуют не во всех фазах. Это соотношение известно в физической химии как *правило фаз*.

Рассмотрим с точки зрения правила фаз приведенные выше примеры. В системе жидкость — пар $K=1$, $\Phi=2$, следовательно, по (13.5) $S=1$, т. е. независимо можно изменять только один параметр. Когда мы ввели в газовую фазу дополнительный компонент, K стало равным 2 и число степеней свободы возросло до двух.

Применим правило фаз для трехфазной системы. Если в системе имеется один компонент, то по (13.5) $S=0$, т. е. система не имеет ни одной степени свободы. Действительно, одновременное существование в равновесии жидкого, твердого и газообразного состояний одного и того же вещества возможно при строго определенных и температуре, и давлении в так называемой *тройной точке вещества*. Для воды такой точкой является $T=0,01^\circ\text{C}$; $p=600$ Па. При наличии двух компонентов для трехфазной системы появляется одна степень свободы ($K=2$, $\Phi=3$ и, следовательно, $S=1$). Так, можно изменять температуру в трехфазной системе, состоящей из кристаллов соли, раствора соли и пара над раствором. Однако при заданной температуре остальные параметры, характеризующие систему, — давление пара над раствором и концентрация соли в растворе — будут однозначно определены.

Следует отметить, что при выводе уравнения (13.5) мы исходили из того, что на систему не наложено никаких дополнительных ограничений. Если таковые имеются, то число степеней свободы оказывается меньше, чем дает формула (13.5). Ограничимся одним примером.

Будем нагревать в закрытой колбе кристаллы хлорида аммония. При этом он частично разложится на газообразные аммиак и хлороводород. Формально в этой системе мы имеем три компонента — NH_4Cl , HCl и NH_3 , и две фазы — твердую и газообразную. Согласно правилу фаз такая система должна иметь $3-2+2=3$ степени свободы. Однако если мы нагреем колбу до определенной температуры, то убедимся, что установится строго определенное давление газа. Состав газа тоже будет однозначно определен — в нем будет находиться равное количество аммиака и хлороводорода. Таким образом, фактически система обладает одной степенью свободы. Это объясняется двумя дополнительными ограничениями, наложенными на систему. Одно из них состоит в том, что HCl и NH_3 получены из NH_4Cl , т. е. автоматически находятся в одинаковых количествах. Этого ограничения не было бы, если бы мы вводили в колбу NH_3 и HCl , тогда мы могли бы их ввести в произвольном соотношении. Второе ограничение состоит в том, что три компонента находятся в химическом равновесии. Это, как следует из § 11.4, накладывает ограничение на величину произведения концентраций HCl и NH_3 , которое должно быть равно константе равновесия реакции $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$.

В результате из трех степеней свободы остается только одна. Поэтому более общее выражение для правила фаз следует записать в виде

$$S = K - \Phi + 2 - q,$$

где q — число дополнительных ограничений, наложенных на систему, причем к таким ограничениям относится и существование химического равновесия между компонентами системы.

§ 13.2. Зависимость химического потенциала от состава

В соответствии с определением энергии Гиббса (12.31) и общими свойствами парциальных молярных величин химический потенциал компонента раствора может быть выражен через парциальные молярные внутреннюю энергию, энтропию и объем:

$$\mu_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i + p\bar{V}_i \quad (13.6)$$

или через парциальные молярные энтропию и энтальпию:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i. \quad (13.7)$$

В достаточно разбавленном растворе, когда все частицы растворенного вещества находятся в окружении молекул растворителя, т. е. взаимодействием между частицами растворенного вещества можно пренебречь, величины $\bar{U}_i$ и $\bar{V}_i$, а следовательно, и $\bar{H}_i$ не изменяются при изменении концентрации. Поэтому зависимость химического потенциала растворенного вещества от концентрации полностью определяется зависимостью от концентрации парциальной молярной энтропии. Воспользовавшись (9.33), получаем

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i^\circ + RT \ln c_i,$$

где $\bar{S}_i^\circ$ не зависит от концентрации. Таким образом, зависимость химического потенциала i -го компонента от концентрации этого компонента c_i для разбавленного раствора может быть записана в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i, \quad (13.8)$$

где μ_i° не зависит от концентрации. Эта зависимость верна для предельно разбавленных растворов любых веществ.

Молярные концентрации можно выразить через молярные доли. Будем в дальнейшем рассматривать раствор, содержащий растворитель и одно растворенное вещество. Величины, относящиеся к растворителю, будем отмечать в этом случае индексом 1, а величины, относящиеся к растворенному веществу, — индексом 2. Для такого раствора можно воспользоваться формулой (9.17) и, полагая молярную долю растворенного вещества x_2 малой, записать молярную концентрацию c_2 :

$$c_2 = \frac{x_2 \rho 1000}{M_2 x_2 + M_1 (1 - x_2)} \approx \frac{x_2 \rho 1000}{M_1}$$

и выражение для зависимости химического потенциала от молярной доли растворенного вещества:

$$\mu_2 = \mu_2^{x^\circ} + RT \ln x_2, \quad (13.9)$$

где $\mu_2^{x^\circ}$ — не зависящая от молярной доли часть химического потенциала,

$$\mu_2^{x^\circ} = \mu_2^\circ + RT \ln \frac{\rho 1000}{M_1}$$

(полагаем, что плотность раствора ρ при малой концентрации растворенного вещества практически равна плотности чистого растворителя и поэтому не зависит от состава раствора).

Выражение (13.9) применимо не только для предельно разбавленного раствора, но и для растворов веществ, образующих идеальные растворы (см. § 8.4) во всем диапазоне концентраций.

Нетрудно показать, что выполнение зависимости (13.9) для растворенного вещества автоматически означает выполнение аналогичной зависимости для растворителя:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1. \quad (13.10)$$

Запишем уравнение Гиббса — Дюгема (9.32) в виде

$$x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} + (1 - x_1) \frac{d\mu_2}{dx_1} = 0.$$

Поскольку $\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln (1 - x_1)$, то

$$(1 - x_1) \frac{d\mu_2}{dx_1} = (1 - x_1) RT \left(-\frac{1}{1 - x_1} \right) = -RT$$

и, следовательно,

$$\frac{d\mu_1}{dx_1} = \frac{RT}{x_1}.$$

Интегрирование этого выражения дает (13.10). Заметим, что это выражение безусловно справедливо для предельно разбавленного раствора, т. е. в области значений x_1 , близких к единице, и тем самым при $x_1 = 1$. Следовательно, μ_1° есть химический потенциал растворителя при $x_1 = 1$, т. е. представляет собой молярную энергию Гиббса для чистого растворителя. Это утверждение в общем случае не может быть применено к величине μ_2° в (13.9), характеризующей растворенное вещество. В общем случае это выражение верно для разбавленных растворов с небольшими значениями x_2 и неприменимо при больших значениях, в том числе при $x_2 = 1$. Его можно применить к растворенному веществу лишь в случае идеальных растворов, когда зависимость (13.9) выполняется во всем диапазоне значений x_2 . Если раствор идеальный, то μ_2° в (13.9) является молярной энергией Гиббса второго компонента.

Выражения (13.9) и (13.10) выведены без учета сил межмолекулярного взаимодействия между частицами растворенного вещества. Чтобы учесть эти взаимодействия, в выражение для химического потенциала вводится дополнительное слагаемое, которое принято записывать в виде $RT \ln \gamma_i$, где γ_i — величина, в общем случае зависящая от состава раствора, p и T . Эта величина называется *коэффициентом активности* i -го компонента раствора. С учетом этого слагаемого выражение для химического потенциала растворителя запишется так:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1, \quad (13.11)$$

а для растворенного вещества

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2, \quad (13.12)$$

или

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln c_2 + RT \ln \gamma_2, \quad (13.13)$$

В дальнейшем будем использовать только последний способ выражения коэффициента активности растворенного вещества.

Равенства (13.11) и (13.13) можно переписать в виде

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1, \quad (13.14)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2, \quad (13.15)$$

где a_1 и a_2 — активности растворителя и растворенного вещества. По определению,

$$a_1 = x_1 \gamma_1, \quad (13.16)$$

$$a_2 = c_2 \gamma_2. \quad (13.17)$$

В предельно разбавленном растворе, когда взаимодействием между частицами растворенного вещества можно пренебречь, слагаемое $RT \ln \gamma$ должно обращаться в нуль и, следовательно, коэффициенты активности компонентов раствора должны быть равны единице. Таким образом, функции $\gamma_1(x_1)$ и $\gamma_2(c_2)$ стремятся к единице соответственно при $x_1 \rightarrow 1$ и $c_2 \rightarrow 0$. Отсюда, в частности, следует, что активность чистого растворителя равна единице.

Коэффициент активности — величина безразмерная. Поэтому активность растворителя также безразмерная величина, как и молярная доля x , а размерность активности растворенного вещества совпадает с размерностью концентрации.

Коэффициент активности формально представляет собой поправочный множитель, на который нужно умножить концентрацию, чтобы сохранить выведенный для идеальных растворов вид концентрационной зависимости химического потенциала для реальных растворов. Это позволяет сохранить общий вид уравнения константы химического равновесия для процессов, идущих в реальных растворах.

Чтобы как-то представить себе физический смысл коэффициента активности, представим раствор, в котором «выключены» межмолекулярные взаимодействия между частицами растворенного вещества и который таким способом без изменения состава «превращен» в идеальный раствор. Перенос dn_2 молей растворенного вещества из этого воображаемого идеального раствора в реальный приведет к изменению суммарной энергии Гиббса системы на величину $dG_{\pi} = (\mu_2^p - \mu_2^n) dn_2$. Сопоставляя выражение для μ_2 реального раствора (13.13) с выражением для идеального раствора (13.8), получаем, что $dG_{\pi} = RT \ln \gamma_2 dn_2$.

В равновесном процессе dG_{π} есть работа, совершаемая над системой. Следовательно $RT \ln \gamma_2$ можно рассматривать как отнесенную к 1 моль работу, которую надо совершить против сил межмолекулярного взаимодействия между частицами растворенного вещества при переносе его из идеального в реальный раствор той же

концентрации или при «включении» в идеальном растворе сил взаимодействий между частицами растворенного вещества.

На первый взгляд рассуждения о включении и выключении сил взаимодействия между частицами растворенного вещества могут показаться схоластическими. Однако именно подобные рассуждения позволили теоретически обосновать зависимость коэффициентов активности ионов от их концентрации в растворах электролитов.

Вспомним, что энергия электростатических взаимодействий между ионами убывает обратно пропорционально первой степени расстояния. В то же время энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния, а водородные связи вообще возникают лишь при прямом контакте между взаимодействующими частицами. Поэтому электростатические взаимодействия начинают проявляться на значительно больших расстояниях между частицами, чем любые другие виды нековалентных взаимодействий. Следовательно, они проявляются при существенно более низких концентрациях растворенного вещества, чем другие нековалентные взаимодействия. Поэтому в то время как коэффициенты активности незаряженных частиц часто можно считать близкими к единице для довольно концентрированных растворов, учет отклонений от законов идеальных растворов для ионов становится существенным при низких концентрациях. Этот учет для разбавленных растворов электролитов делается в теории Дебая — Гюккеля. Вывод основного уравнения этой теории довольно громоздок и в нашем курсе мы ограничимся лишь качественным рассмотрением вопроса.

Каждый ион в растворе находится в окружении ионов того же и противоположного знака. Чтобы «выключить» взаимодействие иона, коэффициент активности которого нужно определить, с окружающими ионами, достаточно «разрядить» этот ион (лишить его заряда). Очертим мысленно вокруг рассматриваемого иона некоторую сферу, в пределах которой имеет смысл учитывать электростатические взаимодействия этого иона с его окружением. Назовем область, ограниченную этой сферой, *ионной атмосферой*.

Ионная атмосфера вокруг «разряженного» иона, как и любая область раствора, будет электронейтральной, т. е. в ней будет присутствовать одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Но как только начнем заряжать ион, так он начнет притягивать к себе находящиеся в ионной атмосфере ионы противоположного знака и отталкивать одноименно заряженные ионы. Иными словами, ионы противоположного заряда будут втягиваться в ионную атмосферу, а одноименно заряженные — выталкиваться из нее. Первоначально в точке, где находится заряжаемый ион, потенциал электрического поля, создаваемого ионами ионной атмосферы, был равен нулю, так как вблизи этой точки находились в среднем на одинаковом расстоянии ионы обоих знаков. Однако по

мере заряжения вклад в этот потенциал ионов, противоположных по знаку заряжаемому иону, начинает возрастать, так как они в среднем приближаются к заряжаемому иону, а вклад ионов, несущих одноименный заряд, будет уменьшаться, так как они в среднем удаляются от заряжаемого иона. Следовательно, по мере заряжения иона и перераспределения ионов в ионной атмосфере энергия системы будет убывать. Такой процесс может идти с совершением работы над окружающей средой, т. е. самопроизвольно; $dG_{\text{п}}$ и $RT \ln \gamma$ должны быть отрицательными величинами. Отсюда следует, что коэффициент активности ионов в разбавленном растворе меньше единицы.

Поскольку отклонение от законов идеальных растворов происходит в рассматриваемом случае в результате взаимодействия с ионной атмосферой, масштаб отклонения должен определяться плотностью заряда в ионной атмосфере. Плотность заряда зависит от того, сколько ионов находится в единице объема раствора, т. е. от их концентрации, и от того, какой заряд несут эти ионы. Оба эти фактора учитываются величиной, называемой *ионной силой* раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (13.18)$$

где суммирование проводится по всем типам ионов, присутствующих в растворе; z_i — заряд i -го иона в единицах заряда электрона.

Например, для раствора KCl , в котором присутствуют два иона — K^+ и Cl^- , при концентрации хлорида калия c $z_1 = z_2 = 1$, $c_1 = c_2 = c$ и ионная сила равна

$$I = \frac{1}{2} (c1^2 + c1^2) = c,$$

т. е. совпадает с концентрацией. Это верно для любого сильного электролита, состоящего из однозарядных ионов. Для электролитов, в которых присутствуют ионы, несущие несколько единиц заряда, такого совпадения не наблюдается — ионная сила превосходит молярную концентрацию. Например, для раствора Na_2SO_4 с концентрацией c концентрация ионов натрия $c_1 = 2c$, ионов SO_4^{2-} $c_2 = c$, $z_1 = 1$, $z_2 = 2$ и ионная сила равна

$$I = \frac{1}{2} (2c1^2 + c2^2) = 3c.$$

Основное уравнение теории Дебая — Гюккеля (*предельный закон Дебая — Гюккеля*) дает связь между коэффициентом активности иона, имеющего заряд ze , и ионной силой раствора I в виде

$$\ln \gamma = -az^2 \sqrt{I}, \quad (13.19)$$

где a — постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от диэлектрической постоянной растворителя и температуры. Для воды при температуре 25°C это выражение, записанное через десятичный логарифм, имеет вид

$$\lg \gamma = -0,512 z^2 \sqrt{I}. \quad (13.20)$$

Оценим с помощью этого уравнения коэффициент активности KCl в 0,01 М растворе (это довольно разбавленный раствор, содержащий всего 0,74 г соли в 1 л). По (13.20) получаем $\lg \gamma = -0,512 \cdot 1^2 \sqrt{0,01} = -0,0512$. Отсюда $\gamma = 0,89$, т. е. активность даже в таком разбавленном растворе соли более чем на 10% отличается от концентрации. Аналогичное вычисление коэффициента активности иона SO_4^{2-} в 0,005 М растворе Na_2SO_4 (0,071 г/л) дает $\lg \gamma = -0,512 \cdot 2^2 \sqrt{0,015} = -0,251$, что соответствует $\gamma = 0,56$.

§ 13.3. Фазовые равновесия растворов

В многокомпонентных гетерогенных системах отдельные фазы могут быть представлены либо чистыми веществами, либо растворами. Главной особенностью фазовых равновесий в системах, содержащих растворы, является увеличение числа термодинамических степеней свободы по сравнению с однокомпонентными системами. При равновесии между двумя фазами вещества в однокомпонентной системе (см. § 12.6) имеется лишь одна степень свободы, т. е. давление является функцией температуры. В двухкомпонентной двухфазной системе, согласно правилу фаз (13.5), число степеней свободы равно двум: $S = 2 - 2 + 2 = 2$. Это означает, что из трех термодинамических характеристик такой системы (давление, температура и состав одной из фаз) независимыми являются две, так как одна из трех является функцией двух других; например, давление можно рассматривать как функцию температуры и состава.

Для определения зависимостей между термодинамическими параметрами необходимо воспользоваться общими условиями фазового равновесия в многокомпонентных системах (13.4). Сначала рассмотрим весьма распространенный случай фазового равновесия двухкомпонентного жидкого раствора, когда другая фаза представляет собой газ (или пар).

Если раствор находится в равновесии с парами растворителя, то энергия Гиббса пара растворителя над раствором равна химическому потенциалу растворителя в растворе. Для идеального раствора из (12.40) и (13.10) следует, что

$$G_1^\circ + RT \ln p_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1, \quad (13.21)$$

где G_1° — стандартное значение молярной энергии Гиббса растворителя, находящегося в виде пара; μ_1° равно молярной энергии Гиббса чистого растворителя, находящегося в виде жидкости, причем G_1° не зависит от давления пара, а μ_1° — от состава раствора.

Для чистого растворителя, находящегося в равновесии с паром, согласно (12.42), заменяя $G^{\text{ж}}(T)$ на μ_1° , можно записать

$$G_1^{\circ} + RT \ln p_1^{\circ} = \mu_1^{\circ}. \quad (13.22)$$

Из (13.21) и (13.22) нетрудно получить, что

$$p_1/p_1^{\circ} = x_1. \quad (13.23)$$

Таким образом, давление пара растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворителя. Если выразить x_1 через молярную долю растворенного вещества x_2 , то (13.23) примет вид

$$(p_1^{\circ} - p_1)/p_1^{\circ} = x_2. \quad (13.24)$$

Соотношение (13.24) известно как *закон Рауля*. В свое время этот закон был сформулирован на основании экспериментальных данных и лег в основу термодинамической теории растворов.

Стоящее в левой части выражение можно назвать относительным понижением давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем. Поэтому закон Рауля часто формулируют следующим образом: относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

На применении закона Рауля основан один из основных методов определения молекулярной массы. Так как масса 1 моль вещества в граммах, по определению, численно равна молекулярной массе вещества, то масса n_i молей некоторого i -го компонента системы, имеющего молекулярную массу M_i , $m_i = M_i n_i$. Следовательно, для определения молекулярной массы вещества достаточно определить число молей, содержащихся в определенной навеске этого вещества. Растворим навеску m_2 вещества с неизвестной молекулярной массой в определенном количестве растворителя с известной молекулярной массой (это дает нам число молей растворителя n_1). Измерим давление пара растворителя p_1 над полученным раствором и давление p_1° пара над чистым растворителем при той же температуре. Тогда по (13.24) получим молярную долю растворенного вещества x_2

$$x_2 = n_2/(n_1 + n_2).$$

Поскольку n_1 известно, то легко находится n_2 и тем самым молекулярная масса вещества M_{r2} .

Равновесное давление пара над раствором и тем более его небольшое изменение при переходе от чистого растворителя к раствору трудно определить с высокой степенью точности. Поэтому для определения молекулярной массы применяют следующий метод, основанный на законе Рауля. Для этого в единую замкнутую систему помещают два раствора, в одном из которых находится исследуемое вещество, а в другом — вещество с известной молекулярной

массой, растворенные в одном растворителе. Если молярные доли растворенных веществ в приготовленных растворах не совпадают, растворитель будет испаряться из раствора с меньшей молярной долей растворенного вещества и конденсироваться в раствор с большей молярной долей растворенного вещества до тех пор, пока молярные доли, а тем самым и химические потенциалы не станут равными. По массе нетрудно определить, какое количество растворителя Δn_1 перешло из первого раствора (с исследуемым веществом) во второй. Если первоначально в первом растворе находилось $n_1^{(1)}$ молей растворителя, во втором $n_1^{(2)}$ молей, то после установления равновесия

$$\frac{n_2}{n_2 + n_1^{(1)} - \Delta n_1} = \frac{n_3}{n_3 + n_1^{(2)} + \Delta n_1},$$

где n_3 — число молей растворенного вещества во втором растворе. Отсюда для числа молей исследуемого вещества получается выражение

$$n_2 = n_3 \frac{n_1^{(1)} - \Delta n_1}{n_1^{(2)} + \Delta n_1}. \quad (13.25)$$

Рассмотрим пример на определение молекулярной массы вещества. Растворим навеску исследуемого вещества $m_1 = 0,2$ г в 1 моль воды, т. е. в 18 мл. Приготовим также раствор в воде вещества с известной молекулярной массой, например глюкозы. Растворим 0,18 г глюкозы (0,001 моль) в 18 мл воды. Следовательно, в обозначениях формулы (13.25) имеем $n_1^{(1)} = n_1^{(2)} = 1$, $n_3 = 0,001$. Приведем оба раствора в равновесие друг с другом, и после установления равновесия взвесим оба раствора.

Пусть из раствора с исследуемым веществом в раствор глюкозы перешло 4,76 г растворителя, т. е. $\Delta n_1 = 4,76/18 = 0,264$ моль. Тогда по (13.25) $n_2 = 0,001 \frac{1 - 0,264}{1 + 0,264} = 0,582 \cdot 10^{-3}$, отсюда молекулярная масса исследуемого вещества $M_{r2} = 0,2/0,00058 = 343$.

Закон Рауля был выведен в предположении, что раствор является идеальным. Если имеют место отклонения от законов идеальных растворов, то в (13.21) следует заменить молярную долю растворителя на его активность. Соответственно (13.23) запишется в виде: $p/p_1^\circ = a_1$. Следовательно, измеряя равновесное давление пара растворителя над реальным раствором, можно определить активность растворителя. Поэтому на законе Рауля основан один из методов экспериментального определения активностей. С помощью уравнения Гиббса — Дюгема (9.32) можно, зная активность растворителя, вычислить активность растворенного вещества. Для этого определение активности растворителя нужно выполнить для ряда значений молярной доли растворителя, т. е. найти функцию $a_1(x_1)$. Подставляя в (9.32) выражения для химического потенциала в виде (13.14) и выражая x_2 через x_1 , получаем

$$(1 - x_1) \frac{d \ln a_2}{dx_1} + x_1 \frac{d \ln a_1}{dx_1} = 0,$$

откуда для производной от активности растворенного вещества по молярной доле растворителя da_2/dx_1 получаем выражение

$$\frac{d \ln a_2}{dx_1} = -\frac{x_1}{1-x_1} \frac{d \ln a_1}{dx_1}.$$

Поскольку функция $a_1(x_1)$ известна из эксперимента, то нетрудно определить ее производную. Таким образом, в правой части полученного выражения стоит известная функция молярной доли растворителя x_1 , и простым интегрированием получают искомую функцию $a_2(x_1)$. Выражение для $\ln a_2$ в результате интегрирования будет содержать производную постоянную в виде слагаемого, а выражение для a_2 тем самым в виде неопределенного множителя. Последний находится из условия, что $\gamma_2 = a_2/c_2$ стремится к единице при c_2 , стремящемся к нулю.

Подобно тому как было рассмотрено равновесие между паром летучего растворителя и раствором нелетучего вещества, можно изучить равновесие между газом и его раствором. Для компонента газовой фазы энергия Гиббса

$$G_2 = G_2^\circ + RT \ln p_2,$$

где p_2 — парциальное давление рассматриваемого газа; G_2° — стандартное значение энергии Гиббса газа. В идеальном растворе для того же компонента $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln c_2$. Следовательно, при равновесии между газом и его раствором

$$c_2/p_2 = \exp [(G_2^\circ - \mu_2^\circ)/RT].$$

Поскольку G_2° для идеальной газовой смеси не зависит от парциального давления газа, а μ_2° от концентрации, правая часть выражения представляет собой величину, не зависящую от состава газовой смеси и концентрации газа в растворе. Следовательно, растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению в газовой смеси:

$$c_2 = K_\Gamma p_2.$$

Это положение известно как *закон Генри*, а величина K_Γ называется *константой Генри*.

Если в равновесии находятся два жидких раствора (1 и 2), то для каждого компонента, присутствующего в обеих фазах, условие (13.4) примет вид

$$\mu_i^{(1)} = RT \ln a_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} + RT \ln a_i^{(2)}.$$

Особый интерес представляет система из двух несмешивающихся жидкостей*, каждая из которых способна растворять некоторое

* Строго говоря, в любой паре жидкостей существует определенная (иногда весьма ограниченная) взаимная растворимость, так что в реальных системах в равновесии сосуществуют насыщенные растворы первой жидкости во второй и наоборот.

вещество (или группу веществ). Тогда из вышеприведенного соотношения следует, что

$$\frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}} = K_i$$

или, если растворы являются достаточно разбавленными,

$$\frac{c_i^{(2)}}{c_i^{(1)}} = K_i,$$

где $K_i = \exp[(\mu_i^{\circ(1)} - \mu_i^{\circ(2)})/RT]$.

Таким образом, отношение активностей (или концентраций) растворенного компонента в двух сосуществующих растворах есть величина, не зависящая от концентраций. Это утверждение известно как *закон распределения Нернста*, а величина K_i называется *коэффициентом распределения компонента*.

Применив распределение Нернста к случаю насыщенных по i -му компоненту растворов, можно заключить, что в приближении предельно разбавленных растворов коэффициент распределения равен отношению растворимостей этого компонента в сосуществующих несмешивающихся жидкостях. В частности, если рассматриваемый компонент является газом, то коэффициент распределения равен отношению констант Генри.

Если коэффициент распределения какого-либо компонента значительно больше единицы ($K_i \gg 1$), то этот компонент практически полностью переходит из первого раствора во второй. Такое явление называется *экстракцией*, а растворитель, в котором концентрируется компонент, называется *экстрагентом* этого компонента.

§ 13.4. Осмотическое давление

В двух растворах, состоящих из одинаковых компонентов, но отличающихся составом, химические потенциалы обоих компонентов тоже отличаются друг от друга. Для определенности положим, что концентрация растворенного вещества больше в первом растворе, т. е. $c_2^{(1)} > c_2^{(2)}$. Тогда для молярных долей растворителя имеет место обратное неравенство $x_1^{(1)} < x_1^{(2)}$. В соответствии с (13.8) и (13.10) для химических потенциалов будут выполняться неравенства

$$\mu_1^{(1)} < \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} > \mu_2^{(2)}. \quad (13.26)$$

Если привести оба раствора в прямой контакт, например наложить второй раствор на первый, то растворенное вещество путем диффузии будет переходить во второй раствор, а растворитель будет диффундировать в первый раствор до тех пор, пока не произойдет полное выравнивание концентраций. Если обозначить через dn_2

число молей растворенного вещества, перешедшее во второй раствор, а через dn_1 число молей растворителя, перешедшее в первый раствор, то изменение энергии Гиббса можно записать в виде

$$dG_{\pi} = (\mu_2^{(2)} - \mu_2^{(1)}) dn_2 + (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1.$$

В силу неравенства (13.26) при положительных dn_1 и dn_2 dG_{π} будет отрицательно, т. е., как и следует из основных положений термодинамики, самопроизвольный процесс диффузии сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Однако процесс идет неравновесно и не сопровождается совершением какой-либо работы.

Можно, однако, осуществить процесс выравнивания концентраций равновесно или, по крайней мере, почти равновесно и заставить систему совершать работу за счет выравнивания концентраций. Это возможно, если располагать перегородкой (мембраной), проницаемой только для одного из компонентов (*полупроницаемая мембрана*). Практически можно приготовить мембрану, проницаемую для растворителя и непроницаемую для растворенного вещества. Для определенности будем далее рассматривать водные растворы и мембраны, проницаемые для воды. Рассмотрим раствор, находящийся в замкнутом объеме, отгороженном полупроницаемой мембраной, по другую сторону которой находится вода. В растворе химический потенциал воды ниже, чем в чистой воде, поэтому вода начнет поступать в раствор. Из-за малой сжимаемости раствора возникнет давление на мембрану со стороны раствора. Если мембрана жестко зафиксирована, то это давление уравнивается сопротивлением мембраны. Разность давлений раствора и растворителя на полупроницаемую мембрану называется *осмотическим давлением*.

Выведем уравнение для осмотического давления идеального раствора. Для этого представим себе мембрану, разделяющую раствор и растворитель, выполненную в виде поршня, скользящего вдоль стенок цилиндра. Под действием осмотического давления поршень начнет перемещаться. Если к поршню со стороны раствора приложить силу, уравнивающую осмотическое давление, то процесс будет проходить равновесно. Работа, совершаемая раствором при перемещении на отрезок dl ,

$$\delta W' = \Pi S dl = \Pi dV_{\pi},$$

где Π — осмотическое давление; S — сечение поршня; V_{π} — объем раствора. Изменение объема раствора связано с поступлением в раствор dn_1 молей воды. Следовательно, $dV_{\pi} = \bar{V}_1 dn_1$, где $\bar{V}_1$ — парциальный молярный объем воды в растворе, который в разбавленном растворе можно отождествить с молярным объемом воды.

Изменение энергии Гиббса системы, состоящей из растворителя и раствора, при этом с учетом (13.3) и (13.10) составит

$$dG_{\pi} = RT \ln x_1 dn_1 = RT \ln(1 - x_2) dn_1.$$

В разбавленном растворе $x_2 \ll 1$, а поэтому $\ln(1-x_2) \simeq -x_2$, следовательно, $\Pi \bar{V}_1 dn_1 = RT x_2 dn_1$. Откуда получаем, что осмотическое давление

$$\Pi = \frac{x_2}{\bar{V}_1} RT.$$

В разбавленном растворе можно пренебречь объемом, занимаемым растворенным веществом, и считать, что $\bar{V}_1 \simeq V_{\text{II}}/n_1$, а выраженные для молярной доли x_2 через числа молей компонентов записать в виде:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1}.$$

поскольку $n_2 \ll n_1$. С учетом этих упрощений окончательное выражение для осмотического давления можно записать:

$$\Pi = \frac{n_2}{V_{\text{II}}} RT. \quad (13.27)$$

Вычислим, чему равно осмотическое давление раствора при концентрации растворенных веществ 1 моль/л. В СИ единицей объема является 1 м³, т. е. в уравнение (13.27) нужно подставить объем 1 моль, при такой концентрации равный 0,001 м³. Следовательно, при температуре 300 К $\Pi = 1000 \cdot 8,31 \cdot 300 = 2,49 \cdot 10^6$ Па. Для сравнения вспомним, что давление, создаваемое водяным столбом высотой 1 м, $p = \rho_{\text{в}} g h = 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot 1 \text{ м} = 0,981 \times 10^4$ Па.

Таким образом, осмотическое давление раствора концентрацией 1 моль/л равно давлению водяного столба высотой 250 м.

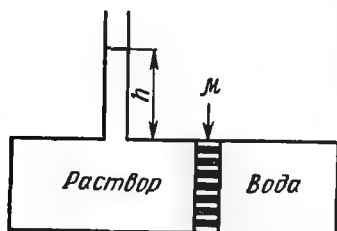


Рис. 77. Поднятие жидкости по трубке под действием осмотического давления:

M — полупроницаемая мембрана

Если поместить раствор в камеру, отделенную от растворителя полупроницаемой мембраной и сообщающуюся с атмосферой с помощью вертикальной трубки (рис. 77), то под действием осмотического давления раствор

начнет подниматься по трубке до тех пор, пока гидростатическое давление не уравнивает осмотическое давление. Измеряя эту предельную высоту столба жидкости, нетрудно определить осмотическое давление. На этом принципе основано экспериментальное определение осмотического давления. Заметим, что определив осмотическое давление раствора вещества, можно по (13.27) найти число молей вещества в растворе. Зная, какая навеска вещества была взята при приготовлении раствора, можно определить молекулярную массу этого вещества. Поэтому измерение осмотического давления — один из способов определения молекулярной массы вещества.

Например, пусть имеется водный раствор вещества с неизвестной молекулярной массой, содержащий 10 г вещества в литре. Осмотическое давление

уравновесилось столбом жидкости высотой 9,5 см. Если принять, что в силу малой концентрации растворенного вещества плотность раствора равна плотности воды, т. е. 1000 кг/м^3 , давление столба этой жидкости $p = 1000 \cdot 9,81 \times 0,095 = 932 \text{ Па}$. Поделив p на осмотическое давление 1 М раствора, получим концентрацию растворенного вещества в моль/л:

$$\frac{932}{2,49 \cdot 10^6} = 3,74 \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, в 10 г вещества содержится $3,74 \cdot 10^{-4}$ моль этого вещества. Отсюда его молекулярная масса

$$M_r = \frac{10}{3,74 \cdot 10^{-4}} = 26\,700.$$

Осмотические явления играют очень важную роль в биологических системах. Клетка окружена мембраной, которая хорошо проницаема для воды и плохо — для солей, т. е. является полупроницаемой. Поэтому клетки должны находиться в приблизительно изотонической среде, т. е. среде с осмотическим давлением, близким к осмотическому давлению внутри клетки. Иначе вода начнет поступать в клетку и в конечном итоге разорвет ее, произойдет так называемый осмотический шок.

За счет осмотических явлений растворы могут подниматься на большую высоту. Этот механизм осуществляется при поднятии воды от корней к растениям.

Измерения понижения давления пара растворителя над раствором, а также осмотического давления сыграли основополагающую роль в создании теории электролитической диссоциации. Оба эти метода позволяют определить число растворенных частиц. Если при растворении какого-либо вещества каждая его молекула диссоциирует на m частиц, причем степень диссоциации (доля диссоциированных молекул) равна α , то из n молей исходных молекул образуется $n\alpha m$ молей продуктов диссоциации и останется $n(1-\alpha)$ молей недиссоциированных молекул. Всего из n молей исходного вещества образуется $n(1-\alpha) + n\alpha m$ молей частиц, т. е. число частиц увеличится в $1(-\alpha) + \alpha m = 1 + \alpha(m-1)$ раз. Во столько же раз по сравнению с ожидаемым увеличится в разбавленном растворе осмотическое давление или относительное понижение упругости пара. Отношение наблюдаемого осмотического давления к вычисленному

$$i = \frac{\Pi_{\text{набл}}}{\Pi_{\text{расч}}} = 1 + \alpha(m-1)$$

называется *изотоническим коэффициентом*. Эта же величина может быть определена из измерений понижения упругости пара над раствором. Оказалось, что в разбавленных растворах солей, сильных кислот и щелочей значение изотонического коэффициента близко к числу ионов, которые могут быть образованы молекулой этих веществ. Например, для NaCl , NaOH , HCl это число близко к 2, для Na_2SO_4 — к 3.

К моменту создания теории электролитической диссоциации было известно, что растворы многих веществ проводят электрический ток и что переносчиками электрического заряда являются ионы. Однако было неясно, существуют ли ионы и в отсутствие поля или они появляются под его воздействием. Данные об изотонических коэффициентах, которые измеряются в отсутствие электрического поля, позволили Аррениусу сформулировать теорию электролитической диссоциации.

ГЛАВА 14

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изменение состава в результате химических процессов всегда связано с изменениями термодинамических характеристик макроскопических систем. Установление этих связей на основе принципов термодинамики и составляет главную задачу термодинамики химических реакций. Полученные в результате соотношения позволяют дать ответы на важнейшие вопросы о равновесии и направлении самопроизвольного протекания химических процессов. Эти соотношения являются более общими и более строгими, чем те, которые получены в гл. 11 (§ 11.3 и 11.4) на основе закона действия масс.

§ 14.1. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект химической реакции — это отнесенное к изменению химической переменной количество теплоты, полученное системой, в которой прошла химическая реакция и продукты реакции приняли температуру исходных реагентов. Как правило, рассматривают тепловые эффекты реакций, протекающих при постоянном объеме (Q_V), или тепловые эффекты реакций, протекающих при постоянном давлении (Q_P). Реакции с отрицательным тепловым эффектом, т. е. реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называют *экзотермическими*. Реакции с положительным тепловым эффектом, т. е. реакции, идущие с поглощением теплоты из окружающей среды, называют *эндотермическими*.

Для химической реакции, в ходе которой не совершается полезная работа и которая происходит при постоянном объеме, согласно (12.11), $\delta Q = dU_{\text{п}}$. Изменение внутренней энергии в ходе реакции, как и изменение любой экстенсивной величины, определяется по (12.6) как $dU_{\text{п}} = \Delta U d\xi$, где $\Delta U = \sum_i y_i \bar{U}_i$, если стехиометрическое уравнение реакции записано в виде (11.2), или $\Delta U = \sum_j b_j \bar{U}_j - \sum_i a_i \bar{U}_i$, если стехиометрическое уравнение записано в виде (11.1). Поскольку

ку, по определению, тепловой эффект реакции при постоянном объеме есть отношение $\delta Q/d\xi$, получаем, что

$$Q_V = \Delta U. \quad (14.1)$$

Аналогичное рассуждение приводит к заключению*, что

$$Q_P = \Delta H, \quad (14.2)$$

где

$$\Delta H = \sum_i y_i \bar{H}_i,$$

если стехиометрическое уравнение реакции записано в виде (11.2), или

$$\Delta H = \sum_j b_j \bar{H}_j - \sum_i a_i \bar{H}_i, \quad (14.3)$$

если стехиометрическое уравнение имеет вид (11.1).

Величины $\bar{U}_i$, $\bar{H}_i$ — функции состояния системы и, следовательно, ΔU и ΔH , а тем самым и тепловые эффекты реакции Q_V и Q_P зависят только от того, какие вещества вступают в реакцию при заданных условиях и какие получаются продукты, но не зависят от того, по какому пути проходил химический процесс (механизма реакции). Это положение известно как *закон Гесса*. Это основной закон термодинамики — раздела физической химии, занимающегося вопросами тепловых эффектов реакции.

Поскольку величина Q_P определяется условиями проведения реакции (отсутствие полезной работы, равновесное изменение объема в процессе), в дальнейшем будет использоваться величина ΔH , которая называется *энтальпией реакции*.

Закон Гесса позволяет рассчитывать энтальпии любых реакций, если для каждого компонента реакции известна одна его термодинамическая характеристика — *энтальпия образования* соединения из *простых веществ*. Под энтальпией образования соединения из простых веществ понимают ΔH реакции, приводящей к образованию 1 моль соединения из элементов, взятых в их типичных агрегатных состояниях и аллотропных модификациях. Например, энтальпия образования уксусной кислоты есть ΔH реакции образования 1 моль CH_3COOH из 2 моль газообразного молекулярного водорода H_2 , 1 моль газообразного молекулярного кислорода O_2 и 2 моль графита**.

* При выводе соотношения (14.2) нужно считать, что система не совершает полезной работы и что расширение или сжатие системы, сопровождающее процесс, происходит равновесно.

** Заметим, что энтальпия образования жидкой уксусной кислоты отличается от энтальпии образования ее пара; последняя величина больше первой на теплоту испарения CH_3COOH .

Энтальпии образования известны для большого числа химических соединений. Они приводятся в специальных таблицах термодинамических величин вместе со значениями энтропий и необходимыми сведениями о теплоемкостях. При этом в таблицах ΔH и C_p приведены для одной и той же температуры (298,15 К). Значения при любой другой температуре нетрудно вычислить с помощью соотношения

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum_j b_j (C_p)_j - \sum_i a_i (C_p)_i = \Delta C_p, \quad (14.4)$$

которое непосредственно следует из (14.3) и определения теплоемкости C_p (9.4). В термохимии это соотношение известно как *закон Кирхгофа*.

Любую реакцию, описываемую стехиометрическим уравнением

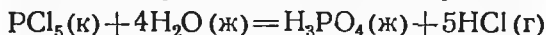
$$\sum a_i A_i = \sum b_j B_j,$$

можно представить протекающей следующим образом. Сначала все исходные вещества превращаются в простые. Энтальпия каждого из таких превращений равна энтальпии образования соответствующего соединения, взятой со знаком минус и умноженной на стехиометрический коэффициент соединения. Затем из полученных простых веществ получают продукты реакции. При этом изменение энтальпии равно сумме энтальпий образования продуктов реакции, взятых с их стехиометрическими коэффициентами. В итоге изменение энтальпии всего процесса

$$\Delta H = \sum b_j \Delta H_{B_j} - \sum a_i \Delta H_{A_i}. \quad (14.5)$$

Иными словами, энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования компонентов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты соответствующих компонентов, взятые со знаком плюс для продуктов и со знаком минус для исходных веществ.

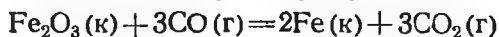
Найдем в качестве примера ΔH при 298,15 К для реакции



Табличные значения энтальпий образования компонентов равны, соответственно для PCl_5 —445,89; для $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ —285,83; для $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж})$ —1266,90; для $\text{HCl}(\text{г})$ —92,31 кДж/моль. Подставляя эти значения в (14.5), находим, что тепловой эффект реакции

$$\begin{aligned} \Delta H &= -1266,90 + 5(-92,31) - (-445,89) - 4(-285,83) = \\ &= -139,24 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

В качестве еще одного примера рассмотрим реакцию



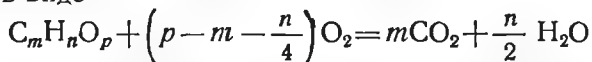
Для компонентов этой реакции табличные значения энтальпий образования равны соответственно: для Fe_2O_3 — 822,16; для CO — 110,53; для CO_2 — 393,51 кДж/моль. Для металлического железа, по определению, энтальпия образования равна нулю. Следовательно, при 298,15 К

$$\Delta H = 3(-393,51) - (-822,16) - 3(-110,53) = -26,78 \text{ кДж.}$$

Тепловые эффекты, а тем самым и значения ΔH тех реакций, которые можно провести достаточно быстро и без существенных побочных реакций, можно непосредственно измерить в специальных приборах — калориметрах. Принцип их действия см. § 12.3. Сосуд, в котором протекает исследуемая химическая реакция, погружается в жидкость с известной теплоемкостью C и измеряется повышение температуры ΔT этой жидкости в результате протекания реакции. Количество теплоты, полученное жидкостью, определяется как $C_{\text{ж}}\Delta T$. Отнесенное к изменению химической переменной в реакционном сосуде, это произведение дает тепловой эффект реакции.

Таким способом определены энтальпии образования большого числа веществ, которые можно получить непосредственно из элементов. Так, сжиганием навески графита в атмосфере O_2 определяется энтальпия образования CO_2 , сжиганием смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ — энтальпия образования воды, энтальпия образования HCl определяется проведением в калориметре реакции водорода с хлором. Однако чаще всего не удается прямым способом определить энтальпии образования сложных соединений, в частности большинства органических соединений. В ряде случаев сложности возникают и с довольно простыми соединениями. Так, трудно осуществить в калориметре реакцию образования CO , поскольку она сопровождается окислением CO до CO_2 . В подобных случаях подбирают подходящую вспомогательную реакцию, которую можно осуществить без осложнений в калориметре и в которой в качестве продукта или исходного вещества принимает участие исследуемое соединение. Реакция подбирается так, чтобы энтальпии образования остальных ее компонентов были известны. В этом случае измеряется стоящая в левой части уравнения (14.5) величина ΔH и с ее помощью, а также известных величин ΔH_{A} , ΔH_{B} , находится единственная неизвестная теплота образования.

Например, для органических соединений, а также для CO легко осуществить процесс сгорания до CO_2 и H_2O . Стехиометрическое уравнение сгорания органического соединения состава $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p$ запишется в виде



Следовательно, согласно (14.5), энтальпия сгорания органического соединения может быть выражена через энтальпии его образования и образования CO_2 и H_2O в виде

$$\Delta H_{\text{сг}} = m\Delta H_{\text{CO}_2} + \frac{n}{2}\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p}.$$

Определив с помощью калориметра теплоту сгорания исследуемого соединения и зная ΔH_{CO_2} и $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$, можно найти энтальпию его образования.

Энтальпии образования соединений из простых веществ являются их основными энергетическими характеристиками. Напомним, что абсолютное значение внутренней энергии не имеет физического смысла, если не задано каким-то условным образом начало отсчета внутренней энергии для каждого химического элемента. Это же относится и к энтальпии, которая содержит внутреннюю энергию в качестве одного из слагаемых. Пользуясь энтальпиями образования соединений из простых веществ, задают начало отсчета таким, чтобы при 298,15 К энтальпия элементов в их обычных аллотропных модификациях и агрегатных состояниях, соответствующих этой температуре, равнялась нулю.

Строго говоря, внутренняя энергия и энтальпия — функции давления, и приводимые в таблицах термодинамических величин значения ΔH образования соединений из простых веществ относятся не только к определенной температуре, но и к определенному давлению, а именно к атмосферному, и обычно обозначаются ΔH° . Однако при не слишком больших давлениях зависимость ΔH° от давления незначительна. Давление, естественно, оказывает наибольшее влияние на свойства газов. Однако пока газ можно рассматривать как идеальный, его внутренняя энергия от давления не зависит, а дополнительное слагаемое pV , входящее в выражение (9.3), определяющее энтальпию, равно RT и также не изменяется с давлением. Поэтому в дальнейшем не будет приниматься во внимание зависимость тепловых эффектов химических реакций от давления.

§ 14.2. Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия

Направление химической реакции, как и любого другого процесса, при заданных давлении и температуре определяется изменением энергии Гиббса системы в результате реакции. Согласно общей формуле (12.6)

$$dG_n = \Delta G d\xi, \quad (14.6)$$

где

$$\Delta G = \sum b_j \mu_{Bj} - \sum a_i \mu_{Ai} \quad (14.7)$$

для стехиометрического уравнения реакции (11.1) или

$$\Delta G = \sum y_i \mu_i, \quad (14.8)$$

если стехиометрическое уравнение записано в форме (11.2). Величина ΔG может быть вычислена, когда известна энтальпия реак-

ции, т. е. известны энтальпии образования компонентов реакции из простых веществ и энтропии компонентов реакции.

Для газа энергия Гиббса компонента в соответствии с (12.40) является функцией парциального давления компонента p_i :

$$G = G_i^\circ + RT \ln p_i. \quad (14.9)$$

Для раствора вместо молярной энергии Гиббса используется химический потенциал. В идеальном и предельно разбавленном растворе химический потенциал, как функция концентрации для растворенного вещества, согласно (13.8), имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i, \quad (14.10)$$

а для растворителя, согласно (13.10),

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1, \quad (14.11)$$

где x_1 — молярная доля растворителя. Для компонентов реального раствора, если необходимо учесть отклонения от законов идеальных растворов, в соответствии с (13.14) и (13.15)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (14.12)$$

где a_i — активность компонента раствора.

Последнее соотношение можно считать общей формой записи μ_i для любого компонента, если для компонента газовой смеси в качестве меры активности применять парциальное давление, а для любого чистого компонента в фазе постоянного состава считать активность равной молярной доле, т. е. единице.

Величину μ_i° в этом выражении называют *стандартной энергией Гиббса* соответствующего компонента. Для чистого вещества в жидкой и твердой фазах эта величина совпадает с молярной энергией Гиббса. Для газа эта величина равна молярной энергии Гиббса газа при атмосферном давлении в предположении, что при этом давлении можно пренебречь отклонениями от законов идеальных газов. Для смеси идеальных газов стандартная энергия Гиббса равна молярной энергии Гиббса компонента при его парциальном давлении, равном атмосферному. Для раствора эта величина равна молярной энергии Гиббса растворителя.

Пользуясь такой расширенной трактовкой (14.12), можно написать выражение для ΔG :

$$\Delta G = \sum y_i \mu_i + \sum y_i RT \ln a_i = \sum y_i \mu_i^\circ + RT \sum \ln a_i^{y_i}.$$

Введем обозначения

$$\Delta G^\circ = \sum y_i \mu_i^\circ; \quad (14.13)$$

$$\Pi = a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots; \quad (14.14)$$

окончательно выражение для ΔG запишется в виде

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi, \quad (14.15)$$

Заметим, что для реакции между компонентами идеального раствора, когда все a_i можно заменить на концентрации, выражение для Π полностью совпадает с выражением (11.26) для произведения реакции. В общем случае концентрации компонентов раствора [в (14.14)] заменены на активности, компоненты газовой смеси характеризуются их парциальными давлениями, а компоненты, образующие отдельные фазы (чистые вещества), в выражении для Π не представлены, так как их активности равны единице. В дальнейшем под произведением реакции будет пониматься величина, определяемая по (14.14).

Величина ΔG° может быть названа *стандартной энергией Гиббса* реакции. Эта величина составлена из стандартных значений G_i° и μ_i° компонентов реакции и, следовательно, не зависит от пути, по которому проходит реакция. Поэтому ее можно выразить через стандартные энергии Гиббса образования компонентов реакции из простых веществ ΔG_i° . Величина ΔG_i° для некоторого i -го компонента реакции есть разность стандартного значения G_i° или μ_i° компонента и суммы стандартных значений энергии Гиббса простых веществ, умноженных на число молей, необходимых для образования 1 моль компонента. Например, ΔG_i° для уксусной кислоты есть разность стандартного значения G_i° уксусной кислоты и суммы энергии Гиббса 2 моль графита, 1 моль O_2 и 2 моль H_2 , причем последние взяты при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм).

Использование величин ΔG_i° для химических соединений позволяет обойтись без введения абсолютных значений энергии Гиббса, что потребовало бы введения начала отсчета внутренних энергий для всех элементов.

Величина ΔG реакции может быть записана через ΔG_i° компонентов реакции

$$\Delta G^\circ = \sum b_j \Delta G_{B_j}^\circ - \sum a_i \Delta G_{A_i}^\circ,$$

для стехиометрического уравнения (11.1) или

$$\Delta G^\circ = \sum y_i \Delta G_i^\circ$$

для стехиометрического уравнения (11.2).

Таким образом, (14.6) можно переписать так:

$$\frac{dG_\Pi}{d\xi} = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi. \quad (14.16)$$

Уравнение (14.16) называют *уравнением изотермы химической реакции*. Из общих положений о направлении самопроизвольного изобарно-изотермического процесса следует, что реакция будет проте-

каты в прямом направлении ($d\xi > 0$), если правая часть выражения (14.16) будет отрицательна, и в обратном ($d\xi < 0$), если правая часть (14.16) будет положительна.

Когда правая часть уравнения изотермы химической реакции станет равной нулю, наступит химическое равновесие, так как полная энергия Гиббса системы достигнет минимального значения (напомним, что условие минимума некоторой функции есть равенство нулю ее производной). Значение произведения химической реакции при равновесии называется константой химического равновесия или просто константой равновесия реакции. Следовательно,

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

или

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (14.17)$$

Это позволяет записать уравнение изотермы химической реакции следующим образом:

$$\frac{dG_\Pi}{d\xi} = RT \ln \frac{\Pi}{K}. \quad (14.18)$$

Из этого выражения следует, что процесс протекает в направлении образования продуктов реакции, т. е. $d\xi > 0$, если произведение реакции меньше константы равновесия. Когда произведение реакции больше константы равновесия, то пойдет процесс с $d\xi < 0$, т. е. в сторону превращения продуктов в исходные вещества.

Это заключение совпадает с тем, которое было сделано в § 11.4 при рассмотрении равновесия с помощью закона действия масс. Термодинамическое рассмотрение химического процесса позволяет нам сделать, по крайней мере, четыре важных заключения, не вытекающих из закона действия масс:

1. Константа равновесия — не зависящая от концентрации функция состояния системы, в которой проходит химическая реакция. Это вытекает непосредственно из (14.13) и (14.17), поскольку значения μ_i° для всех компонентов реакции есть определенные, не зависящие от концентрации функции состояния. Следовательно, константа равновесия не зависит от пути, по которому развивается химический процесс, т. е. от механизма реакции. Напомним, что в § 11.4 понятие константы равновесия было выведено в предположении, что скорости прямой и обратной реакций описываются законом действия масс, что справедливо лишь при определенном механизме реакции.

2. Константа химического равновесия может быть вычислена из термодинамических характеристик компонентов реакции с помощью соотношения

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (14.19)$$

или, поскольку $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right). \quad (14.20)$$

3. Если реакция протекает в растворе, свойства которого заметно отклоняются от идеальных растворов, то в выражении для произведения реакции и константы равновесия следует заменить концентрации растворенных веществ и молярную долю растворителя на их активности.

4. Поскольку ΔG° для любого химического процесса есть конечная величина, константа равновесия не может быть равна ни нулю, ни бесконечности, т. е. любая реакция, в которой хотя бы один компонент находится в фазе переменного состава, является обратимой.

Рассмотрим в качестве примера реакцию образования HCl из H_2 и Cl_2 . В соответствии со стехиометрическим уравнением этой реакции $-\text{H}_2 - \text{Cl}_2 + 2\text{HCl} = 0$ ее константа равновесия

$$K = \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}^2}{\bar{P}_{\text{H}_2} \bar{P}_{\text{Cl}_2}}. \quad (14.21)$$

Энтальпия образования HCl из простых веществ $\Delta H^\circ = -92,31$ кДж/моль. Энтропии компонентов реакции при 298,15 К

$$S_{\text{H}_2}^\circ = 130,52; S_{\text{Cl}_2}^\circ = 222,98; S_{\text{HCl}}^\circ = 186,79 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Отсюда $\Delta S^\circ = 2 \cdot 186,79 - 222,98 - 130,52 = 20,08$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$. А стандартная энергия Гиббса при 298,15 К $\Delta G^\circ = -923,10 \cdot 2 - 298,15 \cdot 20,08 = -190606,85$ Дж.

Следовательно, при этой температуре константа равновесия

$$K = \exp\left(\frac{190606,85}{8,31 \cdot 298,15}\right) = 2,58 \cdot 10^{33}.$$

Из (14.21) видно, что в данном случае константа равновесия — величина безразмерная.

Таким образом, реакция, строго говоря, обратима. Однако подсчитав, какое количество водорода и хлора может остаться после достижения равновесия, можно убедиться, что это настолько малая величина, что ее можно не принимать во внимание и считать реакцию H_2 с Cl_2 практически необратимой. Действительно, подставляя полученное значение K в (14.21) и принимая во внимание, что из HCl образуется одинаковое количество H_2 и Cl_2 , получим, что при равновесии

$$\frac{\bar{P}_{\text{H}_2}}{\bar{P}_{\text{HCl}}} = \frac{\bar{P}_{\text{Cl}_2}}{\bar{P}_{\text{HCl}}} = \sqrt{\frac{1}{K}} = 1,97 \cdot 10^{-17}.$$

Если часть компонентов реакции находится в фазе переменного состава, то величина Π изменяется по ходу реакции. Поэтому для определения изменения полной энергии Гиббса и тем самым максимальной полезной работы, которую может совершить система, если в ней изобарно-изотермически протекает химическая реакция, следует проинтегрировать (14.16) по химической переменной. Рассмотрим определение ΔG_Π для реакции, протекающей в идеальном

растворе, причем объем раствора будем считать постоянным. Чтобы провести интегрирование по ξ , выразим Π через c_i в соответствии с (14.14), а c_i — через ξ в соответствии с (11.5):

$$\ln \Pi = \sum_i y_i \ln c_i = \sum_i y_i \ln \frac{n_i}{V} = \sum_i y_i \ln \left(\frac{n_i^\circ}{V} + \frac{y_i}{V} \xi \right).$$

Из (14.16) следует, что

$$\begin{aligned} \Delta G_{\pi} &= - \int_0^{\xi} RT \ln K d\xi + \int_0^{\xi} RT \ln \Pi d\xi = \\ &= -RT\xi \ln K + RT \int_0^{\xi} \sum_i y_i \ln \left(\frac{n_i^\circ}{V} + \frac{y_i}{V} \xi \right) d\xi. \end{aligned}$$

При интегрировании воспользуемся формулой

$$\int \ln(a+bz) dz = z \ln(a+bz) - z + \frac{a}{b} \ln(a+bz),$$

которая применительно к рассматриваемому случаю дает

$$\begin{aligned} \int_0^{\xi} \sum_i y_i \ln \left(\frac{n_i^\circ}{V} + \frac{y_i}{V} \xi \right) d\xi &= \xi \sum_i y_i \ln \left(\frac{n_i^\circ}{V} + \frac{y_i}{V} \xi \right) - \sum_i y_i \xi + \\ &+ \sum_i y_i \frac{n_i^\circ}{y_i} \ln \left(\frac{n_i^\circ}{V} + \frac{y_i}{V} \xi \right) - \sum_i y_i \frac{n_i^\circ}{y_i} \ln \frac{n_i^\circ}{V} = \\ &= \xi \ln \Pi - \xi \sum_i y_i + \sum_i n_i^\circ \ln \frac{c_i}{c_i^\circ}. \end{aligned}$$

Отсюда окончательное выражение запишется в виде

$$\Delta G_i = \xi RT \ln \frac{\Pi}{K} - \xi RT \sum_i y_i + RT \sum_i n_i^\circ \ln \frac{c_i}{c_i^\circ}.$$

Если реакция прошла до конца, т. е. до равновесия, при котором $\Pi = K$, то

$$(\Delta G)_{\text{равн}} = -\xi RT \sum_i y_i + RT \sum_i n_i^\circ \ln \frac{c_i}{c_i^\circ},$$

где $\bar{c}_i$ — концентрации компонентов в равновесии.

В заключение этого параграфа заметим, что здесь и в некоторых предыдущих параграфах широко использовались выражения типа (14.9), (14.10) и (14.12), в которых под знаком логарифма стоит размерная величина, что математически некорректно. Действи-

тельно, эти записи не вполне корректны и их следовало бы приводить в виде

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}, \quad (14.22)$$

где p_i° — давление, при котором G_i равно стандартному значению или

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{a_i}{a_i^\circ}, \quad (14.23)$$

где a_i° — активность, при которой μ_i равно стандартному значению μ_i° . Для компонента газовой смеси, как уже говорилось, G_i° относится к состоянию с $p=1$ атм. Поэтому если p_i выражено в атмосферах, то для упрощения выражения размерную величину $p^\circ=1$ атм в выражении (14.22) опускают и получают тем самым (14.9). Если воспользоваться парциальным давлением, выраженным в Па, то нельзя применять (14.9), а нужно воспользоваться (14.22), подставляя в него $p^\circ=1,013 \cdot 10^5$ Па. Если же сохранить выражение (14.9) в системе СИ, то в качестве G_i° следует принять значение G_i при $p=1$ Па. При этом естественно значение G_i° изменилось бы, а именно возросло бы на величину $RT \ln 1,013 \cdot 10^5 = 95,78$ Т, т. е. при 298,15 К на 28 556 Дж/моль.

То же самое относится и к уравнениям (14.10) и (14.12). В этих выражениях опущена в знаменателе под знаком логарифма в (14.23) размерная активность a_i° .

Из приведенных рассуждений следует, что и (14.15), лежащее в основе расчета констант равновесия, корректно было бы переписать так:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{K}{\Pi^\circ}, \quad (14.24)$$

где Π° — произведение реакции, если проводить реакцию в условиях, отвечающих стандартным значениям G_i° и μ_i° . Пользуясь вычисленными значениями ΔG° , строго говоря, получаем не константу равновесия, которая может быть размерной величиной, а безразмерное отношение K/Π° . Применение общепринятой формы записи (14.15) предполагает, что концентрации и активности растворенных веществ выражены в моль/л, а концентрации компонентов газовой смеси заменены парциальными давлениями и выражены в атмосферах. В этих единицах $\Pi^\circ=1$ и его можно опустить в строгом выражении (14.24). Следовательно, применение (14.15) для расчета констант равновесия, исходя из табличных значений ΔG° , автоматически приводит к значению константы равновесия, записанной через концентрации и активности в моль/л для растворенных веществ и через парциальные давления, выраженные в атмосферах, для компонентов газовой смеси.

§ 14.3. Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от температуры получается дифференцированием (14.17):

$$\left(\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right)_{p=\text{const}} = -R \ln K - RT \left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_{p=\text{const}}.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right)_{p=\text{const}} = -\Delta S^\circ; \quad -R \ln K = \frac{\Delta G^\circ}{T}; \quad \frac{\Delta G^\circ}{T} + \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T},$$

путем несложных преобразований получим *уравнение Вант-Гоффа*

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (14.25)$$

Из уравнения Вант-Гоффа следует, что константа равновесия растет с увеличением температуры, если $\Delta H^\circ > 0$, т. е. в случае эндотермических реакций, и уменьшается с увеличением температуры, если $\Delta H^\circ < 0$, т. е. в случае экзотермических реакций. Уравнение Вант-Гоффа можно переписать в виде

$$\frac{dK}{K} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT,$$

из которого следует, что относительное изменение константы равновесия при повышении температуры на 1° равно $\Delta H^\circ/RT^2$. При температуре 298,15 К относительное изменение константы равновесия dK/K составляет $0,00135 \Delta H^\circ$, где ΔH° выражено в кДж/моль. Тепловые эффекты реакций могут измеряться многими десятками, а иногда и несколькими сотнями кДж/моль, поэтому и константа равновесия может изменяться при изменении температуры на 1° на несколько процентов и даже на десятки процентов.

Из уравнения Вант-Гоффа следует, что для расчета константы равновесия при произвольной температуре достаточно знать константу равновесия при 298,15 К* и зависимость ΔH° реакции от температуры, которая задается уравнением Кирхгофа (14.3). Интегрирование (14.25) приводит к выражению для вычисления константы равновесия при температуре T :

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT. \quad (14.26)$$

Если считать ΔH° не зависящим от температуры и равным его значению при 298,15 К, то (14.26) записывается как

* Величины, относящиеся к температуре 25°C (298,15 К), будут отмечаться индексом «298».

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta H_{298}}{R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right). \quad (14.27)$$

Так как

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{298,15R} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ - 298,15\Delta S_{298}^\circ}{298,15R},$$

то (14.27) преобразуется в выражение

$$\ln K_T = \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT}. \quad (14.28)$$

По этой формуле приближенно (не учитывая зависимость ΔH° и ΔS° реакции от температуры) можно вычислять константы равновесия при произвольной температуре из значений ΔH_{298}° и ΔS_{298}° .

Уравнение Вант-Гоффа и уравнение (14.17) полностью решают задачу расчета констант равновесия из термодинамических характеристик компонентов реакции.

Следует иметь в виду, что практически в физической химии часто встречается и обратная ситуация, когда термодинамические характеристики процесса вычисляются исходя из экспериментально определенных констант равновесия. Это делается, когда сравнительно легко получить и про-

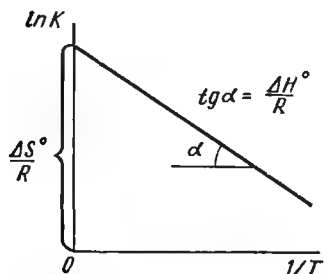
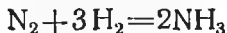


Рис. 78. Зависимость $\ln K$ от $1/T$ для экзотермической реакции

анализировать равновесную смесь компонентов реакции. Значение константы равновесия при одной температуре дает величину ΔG° при этой же температуре. Независимое определение теплового эффекта реакции при этой температуре позволяет найти ΔS° . Величину ΔH° также можно рассчитать, не проводя калориметрических измерений. Для этого нужно знать константу равновесия при нескольких температурах. Из зависимости K от температуры по уравнению Вант-Гоффа можно найти ΔH° . Это можно сделать графически, откладывая по оси абсцисс значения $1/T$, а по оси ординат — натуральный логарифм константы равновесия. В соответствии с (14.27) результаты эксперимента должны уложиться на одну прямую (рис. 78). Тангенс угла наклона этой прямой дает значение $\Delta H^\circ/R$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, $\Delta S^\circ/R$.

Рассчитаем в качестве примера константы равновесия как функции температуры для двух реакций — синтеза NH_3 из N_2 и H_2 и разложения CaCO_3 на CaO и CO_2 .

Стехиометрическое уравнение первой реакции запишем в виде



Приведем табличные значения ΔH_i° и S_i° для компонентов реакции при 298,15 К:

	ΔH_i° , кДж/моль	S_i° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
N ₂	0	191,50
H ₂	0	130,52
NH ₃	-45,94	192,66

Следовательно, для реакции синтеза аммиака

$$\Delta H^\circ = 2(-45,94) = -91,88 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 192,66 - 191,50 - 3 \cdot 130,52 = -197,73 \text{ Дж·К}^{-1}.$$

Подставляя эти значения в (14.28), находим

$$K = \exp\left(\frac{91880}{8,31T} - \frac{197,73}{8,31}\right) = 4,64 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{11\,057}{T}\right).$$

При температуре 298,15 К это дает $K = 5,91 \cdot 10^5 \text{ атм}^{-2}$. Константа равновесия этой реакции убывает с ростом температуры. При 500 °С (773 К) значение $K = 7,56 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-2}$.

Для компонентов реакции



значения ΔH_i° и S_i° при 298,15 К равны:

	ΔH_i° , кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
CaCO ₃	-1206,83	91,71
CaO	-635,09	38,07
CO ₂	-393,51	213,66

Следовательно, $\Delta H^\circ = 178,23 \text{ кДж}$, а $\Delta S^\circ = 160,02 \text{ Дж·К}^{-1}$. Подставляя эти значения в (14.28), для константы равновесия реакции (эта константа в данном случае представляет собой просто равновесное давление CO₂, $\bar{p}_{\text{CO}_2}$) получаем

$$K = \bar{p}_{\text{CO}_2} = \exp\left(\frac{160,02}{8,31} - \frac{178\,230}{8,31T}\right) = 2,31 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{21\,448}{T}\right).$$

При температуре 298,15 К получаем $\bar{p}_{\text{CO}_2} = 1,33 \cdot 10^{-23}$. Ясно, что это давление ничтожно мало, т. е. можно считать, что CaCO₃ при комнатной температуре устойчив. Поскольку разложение CaCO₃ — эндотермическая реакция, то константа равновесия должна расти с температурой. Можно определить, при какой температуре она станет равной 1 атм. При этой температуре CaCO₃ начнет разлагаться на оксид кальция и диоксид углерода. Из зависимости константы равновесия от температуры следует, что эта температура разложения для CaCO₃

$$T = \frac{21\,448}{\ln 2,31 \cdot 10^8} = 1114 \text{ К} (841 \text{ °С}).$$

§ 14.4. Влияние давления на положение равновесия реакций в газовой фазе

Константа равновесия реакции слабо зависит от давления. Это, однако, не означает, что давление не оказывает влияние на химический процесс. Дело в том, что химика обычно интересуют не константы равновесия как таковые, а степени превращения, т. е. соотношение между компонентами в реакционной смеси. А эти соотношения в определенных случаях могут существенно изменяться с изменением полного давления. Запишем константу равновесия реакции, идущей с участием газов, в виде

$$K = \frac{\bar{p}_{B_1}^{b_1} \bar{p}_{B_2}^{b_2} \dots}{\bar{p}_{A_1}^{a_1} \bar{p}_{A_2}^{a_2} \dots}.$$

Выразим теперь парциальные давления через полное давление и молярные доли компонентов с помощью соотношения $p_i = p x_i$. При дальнейшем рассмотрении предполагается, что в газовой фазе находятся только компоненты реакции (если в ней присутствуют газы, имеющие отношения к рассматриваемому химическому процессу, то под p надо понимать сумму парциальных давлений компонентов реакции, а под x — молярные доли, рассчитанные без учета посторонних газов). Константа равновесия может быть записана в виде

$$K = p^{(\sum b_j - \sum a_i)} \frac{\bar{x}_{B_1} \bar{x}_{B_2} \dots}{\bar{x}_{A_1} \bar{x}_{A_2} \dots} = p^{(\sum b_j - \sum a_i)} K_x. \quad (14.29)$$

Если $\sum b_j - \sum a_i = 0$, т. е. реакция идет без изменения числа частиц в газовой фазе, то величина K_x не зависит от давления, т. е. относительное содержание компонентов в равновесии остается постоянным при изменении давления.

Если же $\sum b_j - \sum a_i \neq 0$, то в силу постоянства K величина K_x становится функцией давления. При этом, если реакция идет с увеличением числа частиц, то $\sum b_j - \sum a_i > 0$ и K_x уменьшается с ростом давления. Следовательно, содержание продуктов в равновесной смеси падает, а исходных веществ возрастает. Иными словами, реакция проходит тем более полно, чем ниже суммарное давление газовой смеси. Наоборот, если $\sum b_j - \sum a_i < 0$, т. е. реакция идет с уменьшением числа частиц в газовой фазе, то в силу постоянства K при увеличении давления величина K_x будет расти, т. е. содержание продуктов реакции по сравнению с содержанием исходных веществ будет возрастать.

В качестве иллюстрации рассчитаем состав равновесной смеси N_2 , H_2 и NH_3 при 773 К (константа равновесия равна $7,62 \cdot 10^{-5}$ атм⁻²). Рассмотрим стехиометрическую смесь, в которой соотношение между количествами азота и водорода остается постоянным:

$$x_{N_2} : x_{H_2} = 1 : 3.$$

Поскольку $x_{N_2} + x_{N_2} + x_{NH_3} = 1$, можно выразить молярные доли H_2 и N_2 через молярную долю NH_3 :

$$x_{N_2} = 1/4 (1 - x_{NH_3});$$

$$x_{H_2} = 3/4 (1 - x_{NH_3})$$

и, следовательно,

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{1/4 (1 - x_{NH_3})^3 (3/4)^3 (1 - x_{NH_3})^3}.$$

В рассматриваемой реакции $\sum b_j - \sum a_i = -2$, т. е. $K = K_x/p^2$. Таким образом,

$$\frac{x_{NH_3}^2}{(1 - x_{NH_3})^4} = \frac{27}{256} K p^2.$$

Подставляя значение K и извлекая корень, получаем

$$\frac{x_{NH_3}}{(1 - x_{NH_3})^2} = 2,83 \cdot 10^{-3} p.$$

Молярная доля NH_3 в равновесной смеси находится решением квадратного уравнения

$$x_{NH_3}^2 - \left(2 + \frac{353}{p}\right) x_{NH_3} + 1 = 0.$$

Отсюда при $p = 1$ атм $x_{NH_3} = 0,0028$, а при $p = 100$ атм $x_{NH_3} = 0,188$.

Таким образом, равновесное содержание аммиака резко возрастает с давлением. Это имеет важное значение для промышленного получения аммиака из водорода и азота. При низких температурах порядка комнатной значение константы равновесия синтеза аммиака велико и возможно близкое к количественному превращению азота и водорода в аммиак. Однако скорость реакции при такой температуре слишком низка. При повышении же температуры в силу экзотермичности процесса константа равновесия уменьшается до очень низких значений. Как показывает приведенный расчет, поскольку реакция идет с уменьшением числа частиц, можно даже при столь малой константе равновесия, как то имеет место при $500^\circ C$, получить значительное содержание аммиака в равновесной смеси, повышая давление в реакторе. Это и используется на практике — в промышленности синтез аммиака проводят при повышенных давлениях.

Обратим внимание на следующее любопытное обстоятельство. Пусть смесь компонентов газовой реакции, идущей с уменьшением числа частиц, находится в равновесии. Повысим давление этой смеси.

В соответствии с проведенным рассмотрением значение K_x возрастает, т. е. смесь перестанет быть равновесной и в ней начнется реакция в направлении образования продуктов, т. е. в сторону

уменьшения числа частиц в системе. Но такое уменьшение приводит к понижению давления. Таким образом, система отвечает на внешнее воздействие — повышение давления — процессом, частично компенсирующим это воздействие. Если понизить давление той же смеси, то K_x уменьшится, и процесс пойдет в сторону образования исходных веществ из продуктов, т. е. в сторону увеличения числа частиц и тем самым в сторону увеличения давления в реакторе.

Это обстоятельство не случайно. Оно является отражением общего принципа Ле Шателье: при внешнем воздействии на систему в ней возникают изменения, направленные на компенсацию этого внешнего воздействия. Конечно, эта компенсация частична, и принцип Ле Шателье имеет значение лишь как способ качественной оценки направления процесса. Нетрудно убедиться, что он применим и к другим воздействиям. Так, с помощью принципа Ле Шателье можно определить, как должна измениться константа равновесия с температурой. Если реакция эндотермическая, то нагревание смеси должно благоприятствовать этой реакции, поскольку она будет забирать часть теплоты, введенной в систему. Отсюда следует, что константы равновесия эндотермических реакций должны расти с увеличением температуры. Этот же вывод следует из уравнения Вант-Гоффа.

§ 14.5. Равновесие диссоциации и ассоциации

Рассмотрим подробнее один тип химических равновесий, очень часто встречающийся в химической и биохимической практике, — равновесие диссоциации и ассоциации. Под *диссоциацией* понимают распад одной частицы на несколько частиц; *ассоциацией* называют обратный процесс — объединение нескольких частиц в одну.

Процессы диссоциации чрезвычайно разнообразны. Это может быть распад молекул на атомы, например реакция $I_2 \rightleftharpoons 2I$. В этом случае диссоциация сопровождается разрывом ковалентной связи. Это может быть и реакция отщепления лиганда от комплексного соединения, например $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$. Примером диссоциации служит распад димеров уксусной кислоты на мономеры в парах (см. § 7.2).

Ассоциация биологически важных молекул с образованием комплексов лежит в основе построения надмолекулярных структур клетки и является важным этапом в функционировании белков и нуклеиновых кислот в живых организмах. Например, перенос кислорода из легких в различные органы, потребляющие кислород, происходит с помощью специального белка, содержащегося в красных кровяных тельцах — эритроцитах, так называемого гемоглобина, который способен образовывать комплекс с кислородом. В легких происходит ассоциация кислорода с гемоглобином (Hb) с образованием комплекса: $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$. В органах, потребляющих

кислород, комплекс диссоциирует, и выделившийся кислород расходуется на реакции окисления.

Биологические катализаторы (ферменты), с помощью которых осуществляются все биохимические превращения в живых организмах, способствуют превращению какого-либо реагента (субстрата) в продукты реакции через промежуточное образование комплекса фермент — субстрат.

Двуспиральная ДНК, в которой заложена вся наследственная информация вируса или клетки, представляет собой комплекс, образованный за счет нековалентных взаимодействий (в том числе водородных связей между гетероциклическими основаниями, см. § 7.2) двух молекул ДНК.

Число ассоциирующихся частиц не обязательно равно двум. Однако в этом случае ассоциация и диссоциация проходят, как правило, многоступенчато. Рассмотрим здесь процессы диссоциации, приводящие к образованию только двух частиц. В общем виде уравнение диссоциации можно записать так: $AB \rightleftharpoons A + B$ (в частных случаях А и В могут совпадать, как в двух первых примерах). Константа равновесия этого процесса, которая в случае применимости законов идеальных растворов равна

$$K_{\text{дис}} = c_A c_B / c_{AB}, \quad (14.30)$$

называется *константой диссоциации*. Обратная ей величина

$$K_{\text{ас}} = c_{AB} / c_A c_B \quad (14.31)$$

называется *константой ассоциации*. Размерность константы диссоциации в рассматриваемом случае, когда распад происходит на две частицы, совпадает с размерностью концентрации. Поэтому константы диссоциации измеряются в моль/л (М) или их долях: ммоль/л (мм), мкмоль/л (мкМ) и т. д.

Диссоциация может быть охарактеризована *степенью диссоциации*, т. е. долей распавшихся частиц АВ. Если в систему вводились только частицы АВ или вводилось одинаковое количество частиц А и В, то $c_A = c_B$; начальное значение концентрации АВ или начальные концентрации А и В, которые обозначим как c° , равны в этом случае

$$c^\circ = c_A + c_{AB} = c_B + c_{AB}$$

и степень диссоциации

$$\alpha = \frac{c_A}{c^\circ} = \frac{c_B}{c^\circ} = \frac{c_A}{c_A + c_{AB}} = \frac{c_B}{c_B + c_{AB}}. \quad (14.32)$$

Отсюда концентрации компонентов реакции можно выразить через степень диссоциации и начальную концентрацию АВ:

$$c_A = c_B = c^\circ \alpha; \quad c_{AB} = c^\circ (1 - \alpha). \quad (14.33)$$

Выражение для константы диссоциации (14.30) можно, следовательно, записать в виде

$$\frac{c^0 \alpha^2}{1 - \alpha} = K_{\text{дис}}. \quad (14.34)$$

Степень диссоциации — однозначная функция отношения $K_{\text{дис}}/c^0$, которую нетрудно найти, решая квадратное уравнение

$$\alpha^2 + \frac{K_{\text{дис}}}{c^0} \alpha - \frac{K_{\text{дис}}}{c^0} = 0,$$

находим

$$\alpha = -\frac{1}{2} \frac{K_{\text{дис}}}{c^0} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{дис}}}{2c^0}\right)^2 + \frac{K_{\text{дис}}}{c^0}} \quad (14.35)$$

(физический смысл имеет положительное значение корня уравнения).

Величину $(1 - \alpha)$ можно по аналогии назвать *степенью ассоциации*.

Из (14.34) видно, что $\alpha \rightarrow 1$ при $K_{\text{дис}}/c^0 \rightarrow \infty$. Таким образом, диссоциация проходит тем полнее, чем выше константа диссоциации и ниже концентрация. Условие, при котором степень диссоциации близка к единице, т. е. степень ассоциации много меньше единицы, можно представить как неравенство

$$(1 - \alpha) \ll 1, \text{ если } \frac{K_{\text{дис}}}{c^0} \gg 1. \quad (14.36)$$

Если степень диссоциации мала, $\alpha \ll 1$, то в (14.34) можно пренебречь в знаменателе малой по сравнению с единицей величиной и получить выражение для α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c^0}}. \quad (14.37)$$

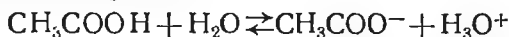
Отсюда условие, при котором степень диссоциации мала, можно записать в виде неравенства

$$\alpha \ll 1, \text{ если } \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c^0}} \ll 1. \quad (14.38)$$

На рис. 79 изображена зависимость степени диссоциации от отношения $c^0/K_{\text{дис}}$. Чтобы уместить на одном графике область значений c^0 , удовлетворяющих неравенствам (14.36) и (14.38), для оси абсцисс выбран логарифмический масштаб, т. е. одинаковые отрезки соответствуют не одинаковым значениям величины $c^0/K_{\text{дис}}$, а одинаковым изменениям ее логарифма. На графике видно, что степень диссоциации уменьшается от значений, близких к единице в области малых значений c^0 , до нуля — при больших значениях c^0 .

Заметим полутно, что повышение степени диссоциации при разбавлении раствора (уменьшении его концентрации добавлением некоторого количества чистого растворителя) является еще одним примером выполнения принципа Ле Шателье: на разбавление, т. е. на уменьшение концентрации растворенных частиц, система отвечает процессом, приводящим к увеличению числа частиц — диссоциацией, тем самым частично компенсируя внешнее воздействие.

По законам диссоциации протекают процессы, идущие с участием присутствующих в большом избытке молекул растворителя. Рассмотрим ионизацию кислот. Электролитическая диссоциация кислот не является диссоциацией в строгом смысле этого слова. Уксусная кислота не диссоциирует на ионы H^+ и CH_3COO^- , а реагирует с водой, как с донором неподеленной пары электронов, отдавая ей протон:



Однако если записать уравнение для константы равновесия этой реакции с учетом, что для растворителя в выражение для константы равновесия вводится его молярная доля, а последняя в разбавленном растворе уксусной кислоты близка к единице, то

$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Это соотношение по структуре совпадает с выражением для константы диссоциации. Поэтому законы диссоциации применимы и для ионизации кислот и еще нескольких родственных процессов. Подробнее эти равновесия рассматриваются в следующей главе.

Теперь рассмотрим более общий случай, когда концентрации А и В не равны. Для определенности будем в дальнейшем полагать, что в избытке находятся частицы В. Тогда под степенью диссоциации следует понимать отношение

$$\alpha = c_A / (c_A + c_{AB}),$$

а не аналогичное выражение для c_B . Действительно, В уже нельзя рассматривать как продукт диссоциации АВ, поскольку его может оказаться больше, чем максимально возможное количество АВ в системе. Из последнего выражения нетрудно выразить c_A/c_{AB} через

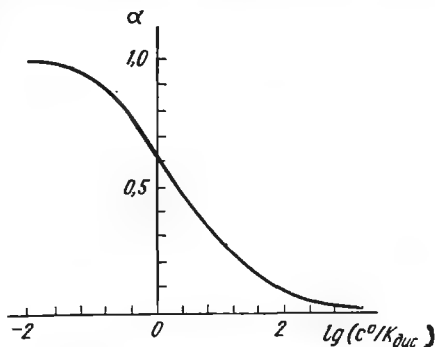


Рис. 79. Зависимость степени диссоциации α от $\lg(c^\circ/K_{\text{дис}})$

α . Подстановка полученного результата (в 14.30) приводит к соотношению

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{\text{дис}}}{c_{\text{В}}}, \quad (14.39)$$

из которого видно, что с увеличением концентрации В степень диссоциации падает, т. е. добавление избытка одного из продуктов диссоциации подавляет диссоциацию.

Часто при изучении диссоциации и ассоциации требуется найти концентрации ассоциированной и свободной формы А, соответствующие некоторым определенным начальным концентрациям А и В, $c_{\text{А}}^{\circ}$ и $c_{\text{В}}^{\circ}$. Рассмотрим решение этой задачи, когда В находится в большом избытке по сравнению с А, т. е. $c_{\text{В}}^{\circ} \gg c_{\text{А}}^{\circ}$. Это позволяет пренебречь количеством В, связанным с А, по сравнению с полным количеством В и считать в (14.39) $c_{\text{В}} = c_{\text{В}}^{\circ}$. Решая это выражение относительно α , получаем

$$\alpha = \frac{1}{1 + c_{\text{В}}^{\circ}/K_{\text{дис}}} = \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{дис}} + c_{\text{В}}^{\circ}},$$

следовательно,

$$c_{\text{А}} = c_{\text{А}}^{\circ} \frac{K_{\text{дис}}}{K_{\text{дис}} + c_{\text{В}}^{\circ}} \quad (14.40)$$

и соответственно

$$c_{\text{АВ}} = c_{\text{А}}^{\circ} \frac{c_{\text{В}}^{\circ}}{K_{\text{дис}} + c_{\text{В}}^{\circ}} = \frac{c_{\text{А}}^{\circ}}{1 + K_{\text{дис}}/c_{\text{В}}^{\circ}}. \quad (14.41)$$

Например, если полная концентрация фермента в растворе равна e° , а концентрация субстрата $s \gg e^{\circ}$, то концентрация комплекса фермент — субстрат, согласно (14.41), запишется в виде

$$c_{\text{ЕС}} = \frac{e^{\circ}}{1 + K_{\text{дис}}/s}. \quad (14.42)$$

Из (14.39) и последующих соотношений видно, что условием малой степени диссоциации, т. е. достаточной прочности АВ, является неравенство

$$\alpha \ll 1, \text{ если } K_{\text{дис}}/c_{\text{В}}^{\circ} \ll 1, \text{ т. е. } c_{\text{В}}^{\circ} \gg K_{\text{дис}}.$$

Следовательно, и в случае, когда концентрации А и В существенно различаются, степень диссоциации определяется соотношением между константой диссоциации и концентрацией, но в данном случае концентрацией компонента, присутствующего в избытке. Например, полнота превращения фермента в комплекс с субстратом, чем в значительной мере обусловлена скорость ферментативной реакции, определяется концентрацией субстрата. Концентрация фермента может быть очень низкой.

До сих пор все изложение было основано на допущении, что выполняются законы идеальных растворов, поскольку использовались выражения для константы диссоциации, записанной через концентрации K_c . Как известно, это не совсем точно, в особенности для растворов электролитов, где отклонения от законов идеальных растворов особенно существенны. Строго постоянной, не зависящей от концентраций компонентов является константа равновесия, выраженная через активности:

$$K_a = \frac{a_A a_B}{a_{AB}} = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}},$$

отсюда

$$K_c = K_a \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}. \quad (14.43)$$

Если частицы А и В заряжены, то нетрудно показать, что K_c зависит от ионной силы раствора. Найдем эту зависимость в приближении предельного закона Дебая — Глюккеля, позволяющего выразить коэффициент активности иона через его заряд и ионную силу раствора. Обозначим число единиц заряда А и В соответственно z_A и z_B . Тогда заряд АВ равен $z_A + z_B$. Согласно (13.20) коэффициенты активности при ионной силе раствора I равны:

$$\gamma_A = e^{-az_A^2 \sqrt{I}}; \quad \gamma_B = e^{-az_B^2 \sqrt{I}}; \quad \gamma_{AB} = e^{-a(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}}.$$

Следовательно,

$$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = e^{-a \sqrt{I} [(z_A + z_B)^2 - z_A^2 - z_B^2]} = e^{-2az_A z_B \sqrt{I}}. \quad (14.44)$$

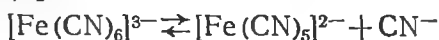
Поэтому K_c и отсюда степень диссоциации зависят от ионной силы. При этом если А и В заряжены одноименно, то произведение $z_A z_B$ положительно и степень диссоциации уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Наоборот, если А и В противоположно заряжены, то степень диссоциации увеличивается с увеличением ионной силы.

Влияние ионной силы раствора на равновесные концентрации называется *вторичным солевым эффектом*.

В силу сказанного диссоциация уксусной кислоты



усиливается при увеличении ионной силы, а диссоциация комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



ослабевает.

Физический смысл полученных эффектов нетрудно понять. Электростатические взаимодействия препятствуют диссоциации уксусной кислоты, поскольку образующиеся разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу. Возрастание ионной силы, т. е. увеличение общего числа заряженных частиц в растворе, ослабляет взаимодействия между ионами H^+ и CH_3COO^- , так как вокруг каждого из них возникает более плотная ионная атмосфера, поэтому диссоциация усиливается. Наоборот, во втором примере электростатическое отталкивание между ионами CN^- и $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$ препятствует их ассоциации, и увеличение ионной силы, ослабляющее отталкивание между этими ионами, способствует их ассоциации.

Оценим, насколько изменяется K_c для двух приведенных реакций при переходе от идеального водного раствора к водному раствору с ионной силой 0,05 М. Для этого достаточно вычислить множитель (14.44), подставив в него значение a для воды (1.18). Для диссоциации уксусной кислоты

$$e^{-2 \cdot 1,18(+1)(-1) \sqrt{0,05}} = 1,69,$$

а для иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

$$e^{-2 \cdot 1,18(-1)(-2) \sqrt{0,05}} = 0,348.$$

Этим значениям соответствуют вполне ощутимые изменения степени диссоциации, причем с увеличением заряда частиц эти изменения усиливаются.

Эти эффекты еще увеличиваются у полимерных молекул, несущих большое число зарядов, например у нуклеиновых кислот. Прочность комплексов в этом случае может изменяться на несколько порядков при изменении ионной силы раствора. Например, двойная спираль ДНК есть комплекс двух отрицательно заряженных полимерных анионов нуклеиновой кислоты. Поэтому для существования ДНК в виде двойной спирали нужно, чтобы ионная сила раствора не была бы слишком низкой. Конечно, говоря о таких огромных молекулах, можно рассуждать лишь качественно, так как использовать уравнение Дебая — Гюккеля, выведенное для точечных зарядов, неправомерно.

§ 14.6. Термодинамические функции ионов в растворе

Все изложенные выше представления о химическом равновесии приложимы и к реакциям с участием ионов. Но для расчета констант равновесия таких реакций нужно располагать значениями термодинамических функций $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f H^\circ$, S° для ионов в растворе, а для проведения же более точных расчетов также и парциальными молярными теплоемкостями ионов. При этом возникает одна принципиальная сложность. Прежде чем излагать ее суть, поясним вкратце, как определяются термодинамические характеристики растворенного вещества.

Для определения $\Delta H_i^{(p)}$ некоторого вещества Y_i в растворе достаточно измерить тепловой эффект растворения в этом растворе небольшого количества Y_i , равный разности парциальной молярной энтальпии Y_i в растворе и молярной энтальпии чистого вещества, т. е. $\bar{H}_i - H_i$. Суммируя эту величину с энтальпией образования Y_i , получим $\Delta H_i^{(p)}$ — теплоту образования растворенного вещества из простых веществ. Для определения стандартной энергии Гиббса образования компонента раствора $\Delta \mu_i^\circ$ можем воспользоваться тем, что в насыщенном растворе химический потенциал растворенного вещества совпадает с молярным термодинамическим потенциалом чистого вещества, находящегося в равновесии с насыщенным раствором. Поэтому $\Delta \mu_i^{(s)}$ для насыщенного раствора можно считать известным. Расчет $\Delta \mu_i^\circ$ проводится по формуле

$$\Delta \mu_i^{(s)} = \Delta \mu_i^\circ + RT \ln a_i^{(s)}.$$

Активность растворенного вещества в насыщенном растворе $a_i^{(s)}$ можно определить, зная активность растворителя, которую можно получить, например, измерением упругости пара над растворами различных концентраций и расчетов $a_i^{(s)}$ с помощью уравнения Гиббса—Дюгема. Проводя подобные измерения при разных температурах, мы можем из зависимости ΔH_i° от температуры определить ΔC_p^i , а из зависимости $\Delta \mu_i^\circ$ от температуры ΔS_i° . Из двух последних величин, зная соответствующие функции для простых веществ, из которых построено вещество Y_i , можно определить абсолютные значения парциальных молярных теплоемкостей и энтропий Y_i в растворе.

Такие измерения можно провести, например, с кислотами или солями, образующими в водном растворе ионы. Полученные значения в этом случае являются суммами соответствующих величин для разноименных ионов, так как мы не располагаем способом получения тех же функций отдельно для каждого иона. Так, проводя описанный выше цикл измерений с хлоридом натрия, мы можем определить суммы $\Delta H_{Na^+}^\circ + \Delta H_{Cl^-}^\circ$ или $\Delta \mu_{Na^+}^\circ + \Delta \mu_{Cl^-}^\circ$, но не отдельные слагаемые. И дело здесь не в том, что не известен еще способ измерения, а в том, что процесс образования отдельных ионов из простых веществ (Na^+ из Na и Cl^- из Cl_2) в принципе не реализуем, поскольку в таком процессе нарушается закон сохранения заряда. Поэтому для определения термодинамических функций образования ионов перечень простых веществ, в котором каждый элемент представлен одной нейтральной химической формой, необходимо дополнить хотя бы одной заряженной формой какого-либо элемента.

В химической термодинамике пользуются условными значениями термодинамических функций для отдельных ионов, принимая, что для иона H^+ в растворе все три основные функции в стандартном состоянии равны нулю при любой температуре:

$$\Delta \mu_{H^+}^\circ = 0; \quad \Delta H_{H^+}^\circ = 0; \quad \bar{S}_{H^+}^\circ = 0. \quad (14.45)$$

Нетрудно показать, что при этом условии термодинамическим функциям любых ионов можно приписать вполне определенные значения. Рассмотрим сначала произвольный катион Me^{z+} , где z^+ — число единиц заряда. Для определенности будем далее говорить о водных растворах. Пусть MeX_z — соль, образуемая рассматриваемым катионом с каким-либо однозарядным анионом, а HX — соответствующая кислота. Пусть $\Delta \mu_{MeX_z \cdot aq}^\circ$ — определенная экспериментально величина $\Delta \mu^\circ$ для соли в растворе, а $\Delta \mu_{HX \cdot aq}^\circ$ — соответствующая величина для кислоты HX , знаком aq (сокращенное aqua — лат. «вода») отмечают, что вещество находится в растворе. Тогда

$$\Delta \mu_{MeX_z \cdot aq}^\circ = \Delta \mu_{Me^{z+}}^\circ + z \Delta \mu_{X^-}^\circ,$$

$$\Delta \mu_{HX \cdot aq}^\circ = \Delta \mu_{H^+}^\circ + \Delta \mu_{X^-}^\circ.$$

Следовательно,

$$\Delta \mu_{\text{Me}^+}^\circ = \Delta \mu_{\text{MeX}_z \cdot \text{aq}}^\circ - z \Delta \mu_{\text{HX} \cdot \text{aq}}^\circ - z \Delta \mu_{\text{H}}^\circ, \quad (14.46)$$

и если приняты условия (14.45), то величина $\Delta \mu_{\text{Me}^+}^\circ$ приобретает определенное значение.

Для аниона достаточно располагать термодинамическими характеристиками соответствующей кислоты. Если заряд аниона равен $-z$, то

$$\Delta \mu_{\text{X}^{z-}}^\circ = \Delta \mu_{\text{H}_z\text{X} \cdot \text{aq}}^\circ - z \Delta \mu_{\text{H}}^\circ. \quad (14.47)$$

Таким образом, для термодинамических функций ионов в растворе принимают следующие значения:

$$\Delta \mu_{\text{Me}^+}^\circ = \Delta \mu_{\text{MeX}_z \cdot \text{aq}}^\circ - z \Delta \mu_{\text{HX} \cdot \text{aq}}^\circ,$$

$$\Delta \mu_{\text{X}^{z-}}^\circ = \Delta \mu_{\text{H}_z\text{X} \cdot \text{aq}}^\circ,$$

$$\Delta H_{\text{Me}^+}^\circ = \Delta H_{\text{MeX}_z \cdot \text{aq}}^\circ - z \Delta H_{\text{HX} \cdot \text{aq}}^\circ,$$

$$\Delta H_{\text{X}^{z-}}^\circ = \Delta H_{\text{H}_z\text{X} \cdot \text{aq}}^\circ,$$

$$S_{\text{Me}^+}^\circ = S_{\text{MeX}_z \cdot \text{aq}}^\circ - z S_{\text{HX} \cdot \text{aq}}^\circ,$$

$$S_{\text{X}^{z-}}^\circ = S_{\text{H}_z\text{X} \cdot \text{aq}}^\circ.$$

Несмотря на, казалось бы, чисто условный характер этих величин, ими можно пользоваться для расчета констант равновесия ионных реакций. Дело в том, что в любой реакции выполняется закон сохранения заряда, который для реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (11.2), можно записать в виде

$$\sum_i y_i z_i = 0, \quad (14.48)$$

где z_i — число единиц заряда i -го компонента, положительное для катионов и отрицательное для анионов. Так как в (14.46) и (14.47) под z^+ и z^- мы понимали положительные числа, то (14.48) можно переписать в виде

$$\sum_i y_i z_i^+ - \sum_i y_i z_i^- = 0.$$

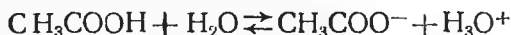
Если рассчитывать для некоторой реакции в растворе, протекающей с участием ионов, величину ΔG° , то пользуясь условными значениями $\Delta \mu_i^\circ$, мы внесем неопределенное слагаемое $\Delta \mu_{\text{H}^+}^\circ$ во все члены, содержащие эти условные значения. Все эти слагаемые можно объединить в выражение

$$\left(\sum_i y_i z_i^+ - \sum_i y_i z_i^- \right) \Delta \mu_{\text{H}^+}^\circ,$$

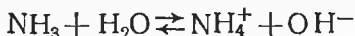
которое, как только что показано, равно нулю. Следовательно, неопределенное слагаемое из суммарной величины ΔG° , характеризующей химический процесс, исключается. Тем самым использование условных значений термодинамических функций для ионов в растворе не влияет на конечный интересующий нас результат.

В растворах электролитов чаще всего приходится сталкиваться с четырьмя типами равновесий:

1. Равновесия, связанные с диссоциацией кислот и оснований, например ионизация уксусной кислоты



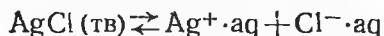
или взаимодействия аммиака с водой с образованием иона аммония



2. Равновесие между комплексными ионами и свободными лигандами, например равновесие диссоциации

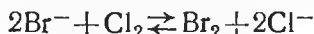


3. Гетерогенное равновесие между трудно растворимой солью и образующимися из нее ионами в растворе. Например, над осадком AgCl в растворе находится некоторое количество растворенного AgCl , которое практически полностью диссоциировано на ионы. Следовательно, имеет место равновесие



Поскольку символом аq обозначают, что частицы находятся в растворе, этот значок опускают, если речь идет о гомогенных системах, т. е. в растворе находятся все рассматриваемые частицы.

4. Окислительно-восстановительное равновесие, например

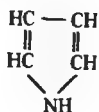


В гл. 15 рассмотрены равновесия первых трех типов. Окислительно-восстановительному равновесию посвящена отдельная глава.

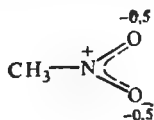
§ 15.1. Кислоты и основания

Наиболее принято определение кислот и оснований, предложенное Бренстедом. Согласно этому определению *кислотой* называется любая частица, способная отдавать протон, а *основанием* — любая частица, способная принимать протон. Кислотами являются соединения, у которых атом Н связан с элементом, существенно превосходящим его по электроотрицательности. Это прежде всего все галогеноводороды $\text{H}-\text{Hal}$, а также гидриды элементов шестой группы, главной подгруппы — H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Эти соединения — более слабые кислоты, чем соответствующие галогеноводороды. Способность OH -группы передавать свой протон усиливается, если кислород участвует в *рл*-сопряжении, что происходит у большинст-

ва кислородных кислот. При участии в *рп*-сопряжении атома азота кислые свойства проявляет и связь N—H, как, например, это наблюдается в молекуле пиррола



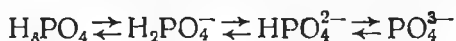
где азот отдает пару электронов в систему из пяти молекулярных пятицентровых орбиталей. В особых случаях слабо кислые свойства проявляет даже связь C—H, например в нитрометане



где рядом с атомом C находится несущий существенный положительный заряд атом N. Этот заряд оттягивает электронную пару, образующую связь C—N, создавая тем самым некоторый положительный заряд на атоме C, что облегчает отщепление одного из атомов H в виде протона.

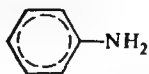
Способность отдавать положительно заряженный протон, естественно, усиливается при проявлении у частицы положительного заряда. Аммиак почти не проявляет кислых свойств, а ион аммония NH_4^+ может отдавать протон и, по Бренстеду, является кислотой. Вода — очень слабая кислота, а ион оксония H_3O^+ — сильная кислота.

Наоборот, появление у частицы отрицательного заряда существенно ослабляет ее кислотные свойства. Так, серная кислота H_2SO_4 — сильная, а ее однозарядный анион HSO_4^- — заметно более слабая кислота. Ортофосфорная кислота относится к категории кислот средней силы. В ней имеется три формы, способных к отщеплению протона, и она может диссоциировать ступенчато



Анион H_2PO_4^- — слабая кислота, а дважды отрицательно заряженный анион HPO_4^{2-} — очень слабая кислота.

Основаниями могут быть частицы, обладающие неподеленной парой электронов, за счет которой и происходит присоединение H^+ . Отчетливые основные свойства проявляет аммиак и его производные — амины, например метиламин CH_3NH_2 , гидроксиламин NH_2OH , гидразин $\text{NH}_2\text{—NH}_2$. Участие азота в *рп*-сопряжении существенно снижает его основные свойства, поскольку присоединение иона H^+ выключает атом N из сопряжения. Поэтому анилин

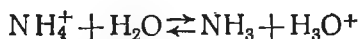


у которого неподеленная пара электронов атома азота сопряжена с системой шестичентровых орбиталей бензольного кольца,— более слабое основание, чем метиламин, а амиды, например амид уксусной кислоты $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$, в молекуле которого имеет место *pp*-сопряжение атома *N* с карбонильной группой, практически не проявляют основных свойств в водных растворах.

Наличие положительного заряда у частицы снижает ее основные свойства. Например, присоединение первого протона к гидразину происходит легче, чем второго, поскольку на второй ступени протонирования гидразина в роли основания выступает положительно заряженная частица $\text{NH}_2-\text{NH}_3^+$. Появление отрицательного заряда усиливает основные свойства. Так, H_2O является слабым основанием, а гидроксид-ион OH^- — очень сильное основание. Именно с его образованием связаны свойства щелочей, которые при растворении диссоциируют на гидроксид-ион и ион щелочного металла.

Сопоставим определение кислот и оснований по Бренстеду с классическим определением кислот и оснований по Аррениусу. Согласно последнему определению кислотой называется вещество, которое в водном растворе диссоциирует с образованием ионов водорода. Это определение полностью вписывается в определение Бренстеда, т. е. любая кислота по Аррениусу одновременно является кислотой по Бренстеду. Действительно, диссоциация с образованием иона H^+ есть результат передачи протона молекуле воды, т. е. проявление свойств кислоты по Бренстеду. Обратное неверно. Определение понятия кислоты по Бренстеду шире, чем по Аррениусу. Кислотой по Бренстеду может быть не только вещество, но и частицы, не способные существовать в виде самостоятельного вещества, например ион аммония или анион H_2PO_4^- . Последние могут сосуществовать в виде вещества только с соответствующими противоионами, например ион аммония — в виде хлорида аммония, а анион H_2PO_4^- — в виде однозамещенного фосфата натрия NaH_2PO_4 . Оба последних соединения в теории Аррениуса рассматриваются как соли, а по Бренстеду они являются кислотами.

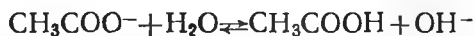
При растворении хлорида аммония в воде в некоторой степени протекает реакция



В теории Бренстеда этот процесс рассматривается как ионизация кислоты NH_4^+ , по природе не отличающаяся от аналогичной ионизации любой другой кислоты, скажем, уксусной. По классическим

представлениям этот процесс рассматривается как *гидролиз соли слабого основания*.

Еще в большей степени в теории Аррениуса и теории Бренстеда отличаются такие понятия, как основания. Согласно классической теории основания — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием гидроксид-иона. Поэтому щелочи являются основаниями по Аррениусу и не являются основаниями по Бренстеду. Основанием в последнем случае считается ион OH^- , образующийся при электролитической диссоциации щелочи. Аммиак по Бренстеду в равной мере считается основанием при растворении в воде и бензоле, где он не может образовать никаких ионов гидроксидов. Как и в случае кислот, понятие «основание» по Бренстеду применяется к частицам, в том числе к ионам. Поэтому основаниями могут быть анионы кислот, которые присоединяют протон, образуя исходную кислоту. Например, ацетат-ион CH_3COO^- — типичное основание, которое в воде может присоединять протон, давая уксусную кислоту

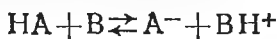


Растворение ацетата натрия, по Бренстеду, есть растворение основания. В классической теории этот процесс рассматривают как растворение соли слабой кислоты, сопровождающееся частичным гидролизом соли. Таким образом, вводится понятие *гидролиза соли слабой кислоты*.

Поскольку любая реакция обратима, кислота, отдав свой протон, превращается в частицу, способную принять этот протон обратно, т. е. в основание. Аналогично любое основание, получив протон, становится кислотой. Поэтому химик всегда имеет дело с парой *сопряженные кислота и основание*, например H_3PO_4 и H_2PO_4^- , H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , NH_4^+ и NH_3 , CH_3COOH и CH_3COO^- . Заметим, что если кислота достаточно сильная, т. е. охотно отдает протон, то тем самым образующееся основание не очень охотно его принимает обратно, и наоборот. Поэтому сильной кислоте соответствует слабое сопряженное основание, а сильному основанию — слабая сопряженная кислота.

§ 15.2. Кислотно-основное равновесие

Кислотно-основные свойства сопряженной пары кислота — основание могут проявиться только в присутствии другой сопряженной пары. Константа равновесия реакции



$$K = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{HA}} a_{\text{B}}}$$

является количественной характеристикой относительно силы кислот HA и BH^+ . Если константа равновесия больше единицы, то HA более сильная кислота, чем BH^+ . Эта же константа является мерой относительной основности оснований B и A^- . При $K > 1$ основание B — более сильное, чем основание A^- . При $K < 1$ существует обратное соотношение. Чтобы получить абсолютную характеристику кислоты HA , нужно выбрать стандартное основание B , относительно которого и приводить константу равновесия. Для растворителей, способных принимать протон, т. е. обладающих основными свойствами, в качестве такого основания принимается сам растворитель. Если обозначить молекулу растворителя S , то с учетом, что активность растворителя в разбавленном растворе близка к единице, константа равновесия может быть записана в виде

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{SH}^+}}{a_{\text{HA}}} . \quad (15.1)$$

Величина K_a называется *константой ионизации* кислоты HA . Она существенным образом зависит от растворителя.

K числу растворителей, способных принимать протон, относится и вода. Для водных растворов константа ионизации кислоты определится как

$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} . \quad (15.2)$$

В дальнейшем ограничимся рассмотрением кислотно-основных равновесий в водных растворах и в основном будем рассматривать эти равновесия в приближении идеальных растворов, т. е. пользоваться для константы ионизации кислоты выражением

$$K_a = c_{\text{A}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c_{\text{HA}} . \quad (15.3)$$

Индексом «а» будем обозначать, что эта константа характеризует свойства кислоты (acid), а не то, что она выражена через активности.

Вода проявляет как кислотные, так и основные свойства. Одна молекула H_2O , выступая в роли кислоты и реагируя с другой молекулой как основанием, дает сопряженное основание OH^- и сопряженную кислоту H_3O^+ :



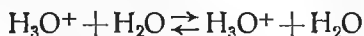
Если положить активность воды равной единице, то константа этого равновесия равна

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-} = K_w . \quad (15.5)$$

Величина K_w называется *ионным произведением воды*. При 25°C эта величина близка к 10^{-14} M^2 . При других температурах этим зна-

чением пользоваться нельзя. Ионизация воды — эндотермический процесс, и поэтому K_w растет с увеличением температуры. Например, при 0°C ионное произведение воды равно $0,114 \cdot 10^{-14}$ моль²/л², а при 100°C — $55 \cdot 10^{-14}$. Заметим, что ионное произведение воды нельзя непосредственно использовать для сравнения кислотных свойств воды с другими кислотами. Эта величина отличается от констант ионизации размерностью. Чтобы получить сопоставимую с константами ионизации кислот величину, нужно в уравнении реакции (15.4) рассматривать одну молекулу H_2O как растворитель, а другую как ионизируемую кислоту, и выразить концентрацию последней в единицах молярности. Так как речь идет о почти чистой воде, то в 1 л содержится $1000/18 = 55,6$ моль воды, т. е. $c_{\text{H}_2\text{O}} = 55,6$ моль/л. Поэтому константа ионизации воды равна $K_w/55,6$. Например, при 25°C она равна $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л.

Для определения константы ионизации иона оксония H_3O^+ запишем уравнение его ионизации



Естественно, что этому процессу, представляющему собой обмен протоном между двумя молекулами воды и не приводящему к химическому изменению в системе, соответствует константа равновесия, равная единице. Однако говоря об ионизации иона оксония, надо в правой части уравнения рассматривать H_2O как сопряженное основание и вводить в выражение для константы ионизации в числитель концентрацию воды, а не ее молярную долю. В итоге получим

$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = c_{\text{H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ моль/л.}$$

С помощью константы ионизации кислоты и ионного произведения воды можно охарактеризовать все остальные кислотно-основные превращения сопряженной пары кислота — основание в водных растворах. Так, для основания при растворении в воде характерно образование ионов OH^- в реакции $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$. Константа равновесия

$$K_b = c_{\text{BH}^+} c_{\text{OH}^-} / c_{\text{B}} \quad (15.6)$$

называется *константой основности* основания B^* . Нетрудно показать, что она выражается через константу ионизации сопряженной кислоты BH^+ , K_a и ионное произведение воды. Действительно, правая часть (15.6) записывается так:

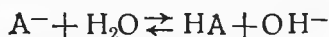
$$\frac{c_{\text{BH}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}} c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c_{\text{BH}^+}}$$

* Индекс b означает, что константа характеризует основание (base).

и, следовательно,

$$K_b = K_w / K_a. \quad (15.7)$$

В основе гидролиза солей слабых кислот лежит реакция



константа равновесия которой называется *константой гидролиза* K_h :

$$K_h = c_{HA} c_{OH^-} / c_{A^-}. \quad (15.8)$$

Видно, что K_h является константой основности сопряженного основания слабой кислоты и для нее можно написать

$$K_h = K_w / K_a. \quad (15.9)$$

Для гидролиза солей слабых оснований реакция гидролиза запишется как $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$. В этом случае константа гидролиза совпадает с константой ионизации сопряженной кислоты BH^+ .

Таблица 21. Величины pK некоторых сопряженных кислотно-основных пар

Кислота	pK_a	Сопряженное основание	pK_b
HF	3,2	F ⁻	10,8
CH ₃ COOH	4,7	CH ₃ COO ⁻	9,3
H ₂ CO ₃	6,4	HCO ₃ ⁻	7,6
H ₂ PO ₄ ⁻	7,2	HPO ₄ ²⁻	6,8
HCN	9,1	CN ⁻	4,9
NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃	4,8
HCO ₃ ⁻	10,2	CO ₃ ²⁻	3,8
HPO ₄ ²⁻	12,0	PO ₄ ³⁻	2,0

Константы ионизации кислот варьируют в очень широких пределах. Поэтому часто используются не сами константы, а взятые со знаком минус их десятичные логарифмы (модуль показателя степени константы). Эти величины обозначают символом pK_a :

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (15.10)$$

Большим значениям K_a , т. е. сильным кислотам и слабым сопряженным основаниям, соответствуют низкие значения pK_a ; слабым кислотам и сильным сопряженным основаниям, — высокие значения. Зная pK_a с учетом соотношения (15.7), можно найти pK_b соответствующего сопряженного основания. При 25°C, когда $K_w = 10^{-14}$ моль²/л²,

$$pK_b = 14 - pK_a.$$

В табл. 21 приведены значения pK некоторых сопряженных кислотно-основных пар.

§ 15.3. Концентрация ионов водорода

Центральный вопрос при рассмотрении кислотно-основных равновесий — определение концентрации ионов оксония (ионов водорода). Эта концентрация может изменяться в очень широких пределах, и поэтому часто ее представляют в виде взятого со знаком минус десятичного логарифма. Эта величина называется *показателем ионов водорода* и обозначается рН:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}. \quad (15.11)$$

Более строгим является определение рН как взятого со знаком минус десятичного логарифма активности:

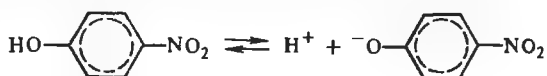
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (15.12)$$

В дальнейшем будет использоваться в приближении законов идеальных растворов соотношение (15.11).

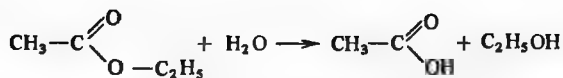
Значение рН раствора связано с влиянием этой величины на положение кислотно-основных равновесий. Следует подчеркнуть, что кислотно-основные равновесия устанавливаются очень быстро, за ничтожные доли секунды, т. е. практически всегда имеем дело с установившимся равновесием (исключение составляют равновесия с участием псевдокислот, у которых происходит ионизация С—Н-связи, например в случае нитрометана). Для любой сопряженной пары кислота — основание именно концентрация ионов водорода определяет соотношение между количеством кислоты и основания, поскольку

$$[\text{B}]/[\text{BH}^+] = K_a/c_{\text{H}^+}. \quad (15.13)$$

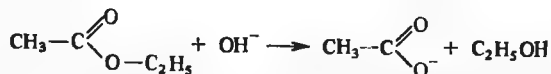
Кислота и сопряженное с ней основание могут очень существенно различаться по физическим и химическим свойствами. Например, сильно отличаются их электронные спектры. Если хотя бы один из компонентов сопряженной пары имеет полосу поглощения в видимой области спектра, т. е. окрашен, то формы этой пары отличаются своей окраской. Например, нитрофенол бесцветен, а образующийся из него анион окрашен в желтый цвет:



Концентрация ионов водорода оказывает существенное влияние на протекание многих химических и практически всех биохимических процессов. Это обусловлено тем, что способность вступать в химическую реакцию может очень сильно отличаться для кислоты и сопряженного с ней основания. Например, сложные эфиры устойчивы в воде, но омыляются в присутствии щелочей. Реакция сложного эфира с водой



проходит очень медленно. Она осуществляется в результате атаки атомом кислорода воды атома С карбонильной группы, который является положительным концом диполя, образуемого полярными связями с кислородом, и поэтому несет небольшой положительный заряд. Реакция ускоряется на много порядков, если вода вступает в реакцию в виде сопряженного основания, т. е. иона OH^- , который в силу наличия отрицательного заряда значительно более эффективно атакует атом С:



Для осуществления этой реакции, однако, нужно иметь высокую концентрацию ионов OH^- и, следовательно, согласно (15.5), низкую концентрацию ионов водорода.

В воде устойчивы и амиды кислот. Но в присутствии достаточно высокой концентрации ионов водорода амиды могут присоединять протон, т. е. переходить в форму сопряженной кислоты. Получается заряженная частица, причем в результате наличия положительного заряда рядом с карбонильным атомом С и дополнительно-го оттягивания от него электронов заряда на самом атоме С возрастает и это облегчает атаку его неподделенной парой электронов воды. В присутствии достаточно сильных кислот проходит гидролиз амидов по реакции



Концентрация протонированной, способной к реакции с водой формы амида, а следовательно, и скорость реакции определяются, согласно (15.13), концентрацией ионов водорода.

В чистой воде концентрации ионов H_3O^+ и OH^- должны быть равны (раствор должен быть электронейтрален) и, в силу (15.5),

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w}.$$

При комнатной температуре это составляет 10^{-7} моль/л, что соответствует рН 7,0. Растворы с $\text{pH} < 7$, т. е. с концентрацией ионов водорода большей 10^{-7} М, называются кислыми (в растворе кислая среда), растворы с $\text{pH} > 7$, т. е. с концентрацией ионов водорода меньшей 10^{-7} , называются щелочными (в растворе щелочная среда).

Если ввести в раствор некоторое количество сильной кислоты, которая полностью ионизируется, то концентрация ионов водорода будет равна концентрации кислоты. Например, раствор хлороводорода, содержащий 36,5 мг HCl в 1 л, т. е. 10^{-3} моль/л HCl , будет

иметь концентрацию ионов водорода 10^{-3} моль/л и, следовательно, pH 3,0. Точно так же, вводя в раствор щелочь, можно получить раствор с определенной концентрацией гидроксид-ионов, а тем самым и определенное pH. Например, в растворе, содержащем 40 мг/л NaOH, т. е. имеющем концентрацию щелочи 10^{-3} моль/л, концентрация ионов водорода равна $10^{-14}/10^{-3}=10^{-11}$ и, следовательно, pH 11,0.

Чтобы определить pH раствора слабой кислоты, слабого основания или их солей, следует воспользоваться общими уравнениями для диссоциации (14.35) или, при малых степенях диссоциации, (14.37).

Приведем несколько примеров.

1. Определим pH раствора уксусной кислоты; $c^0=0,01$ моль/л; $K_a=1,754 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поскольку константа ионизации много меньше концентрации, чтобы воспользоваться для определения степени диссоциации выражением (14.37), применяя которое, находим

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,042; \quad c_{H^+} = c^0 \alpha = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; pH } 3,38.$$

2. Определим pH 0,01 моль/л раствора триэтиламина, константа основности которого $K_b=7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Отношение $K_b/c^0=0,074$ не настолько меньше единицы, чтобы можно было воспользоваться формулой (14.37). Поэтому находим α решением уравнения (14.35):

$$\alpha^2 + 0,074\alpha - 0,074 = 0.$$

Продуктами диссоциации в этом случае являются протонированный триэтиламин и ион OH^- . Произведение $c^0\alpha$ дает концентрацию $c_{OH^-}=0,01 \cdot 0,236=2,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация

$$c_{H^+} = 10^{-14}/(2,36 \cdot 10^{-3}) = 4,24 \cdot 10^{-12} \text{ М и pH } 11,37.$$

Если в этом примере воспользоваться приближенной формулой (14.37), то получится

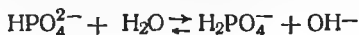
$$\alpha = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{-4}}{0,01}} = 0,272; \quad c_{OH^-} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л и pH } 11,43,$$

т. е. ошибка была бы равна 0,06 единиц pH.

3. Найдем pH 0,01 М раствора Na_3PO_4 . Эта соль, растворяясь в воде, дает ионы Na^+ и PO_4^{3-} , причем последние подвергаются гидролизу $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$. Константа этого равновесия определяется K_{a3} ортофосфорной кислоты, которая равна $1,26 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, по (15.9) константа гидролиза $K_b=10^{-14}/(1,26 \cdot 10^{-12})=0,79 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $K_b/c^0=0,79$. Решая квадратное уравнение $\alpha^2 + 0,79\alpha - 0,79=0$, находим $\alpha=0,39$; $c_{OH^-}=c^0\alpha=3,9 \cdot 10^{-3}$; $c_{H^+}=10^{-14}/(3,9 \cdot 10^{-3})=2,56 \cdot 10^{-12}$; pH 11,59.

При этом расчете не было учтено, что анион HPO_4^{2-} , образующийся при гидролизе PO_4^{3-} , может сам подвергаться гидролизу. Однако нетрудно убедиться, что вторая стадия гидролиза практически полностью подавлена ионами OH^- , в значительном количестве образующимися в первой стадии.

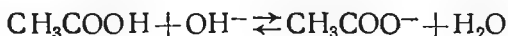
Уравнение второй ступени гидролиза имеет вид



Поскольку ионы OH^- образуются не только на этой стадии, для определения степени диссоциации необходимо воспользоваться формулой (14.39), где A — это ион H_2PO_4^- . Рассматриваемая ступень гидролиза определяется второй константой ионизации H_3PO_4 , и константа гидролиза $K_h = 10^{-14}/(6,3 \cdot 10^{-8}) = 1,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Применяя (14.39), где c_b — концентрация OH^- , присутствующего в большом избытке по сравнению с H_2PO_4^- , равная $3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, находим $\alpha = 4,07 \cdot 10^{-5}$.

До сих пор мы рассматривали концентрации ионов водорода и pH в растворах, в которые вводились либо только кислота, либо только основание. Изучим теперь более общий случай, когда в раствор введены одновременно и кислота, и сопряженное основание. Такие растворы можно получить двумя способами. Поясним это на примере раствора, содержащего одновременно уксусную кислоту и ацетат-ион. Можно растворить в определенном объеме некоторое количество уксусной кислоты и некоторое количество ацетата натрия. Заметим, что в этом случае с достаточно хорошей точностью можно считать концентрацию $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ равной концентрации введенной кислоты, поскольку ионизация будет подавлена присутствием сопряженного основания CH_3COO^- , введенного в раствор в виде соли. Соответственно концентрация $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ будет с хорошей точностью равна концентрации ацетата натрия, поскольку гидролиз аниона будет подавлен присутствием свободной кислоты.

Второй способ получения того же раствора состоит в том, что к раствору уксусной кислоты добавляется определенное количество щелочи. Реакция



проходит практически количественно, так как константа ионизации воды $1,8 \cdot 10^{-18}$ моль/л на много порядков ниже константы ионизации уксусной кислоты. Поэтому количество добавленной щелочи определит количество образовавшегося аниона, а разность между исходным количеством кислоты и образовавшимся количеством аниона — количество оставшейся неионизированной кислоты. Растворы, содержащие в соизмеримых количествах оба компонента сопряженной пары кислота — основание, называются *буферными растворами*.

Если прологарифмировать выражение (15.2), определяющее понятие константы ионизации кислоты, представить активности компонентов сопряженной пары кислота — основание в виде произведений концентраций на коэффициенты активности и ввести величины $\text{p}K_a$ и pH в соответствии с определениями (15.10) и (15.12), то путем несложных преобразований приходим к уравнению

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} + \lg \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}, \quad (15.14)$$

известному как *уравнение Гендерсона*. В приближении идеального раствора оно записывается в виде

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (15.15)$$

или для основания В

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}. \quad (15.16)$$

Это уравнение позволяет легко рассчитать pH буферного раствора. Например, раствор, содержащий 0,01 М CH_3COOH и 0,005 М CH_3COONa , в приближении идеального раствора имеет

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,005}{0,01} = 4,45.$$

Если учесть коэффициенты активности в приближении Дебая — Хюккеля, то следует ввести коэффициент активности аниона CH_3COO^- , а коэффициент активности CH_3COOH , как незаряженной частицы, принять равным единице. Ионная сила рассматриваемого раствора, как и раствора всякой соли, состоящей из однозарядных ионов, равна концентрации соли, т. е. в нашем случае 0,005 М. Подставляя это значение в (13.21), находим $\lg \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = -0,512 \sqrt{0,005} = -0,036$. Следовательно, более точное значение pH данного раствора равно 4,41.

Буферные растворы обладают двумя важными особенностями, которые делают их незаменимыми при проведении ряда химических реакций и в особенности в биохимических процессах.

Во-первых, pH буферных растворов мало меняется при их разбавлении. Поясним это, сравнив изменение pH при разбавлении в 10 раз трех следующих растворов:

0,01М HCl, pH 2;

0,01М CH_3COOH ; pH 3,38;

0,01М CH_3COOH + 0,01М CH_3COONa , pH = $\text{p}K_a = 4,75$.

Десятикратное разбавление раствора HCl приведет к 0,001 М раствору с pH 3, т. е. pH изменится на единицу. Десятикратное разбавление раствора уксусной кислоты приведет к раствору со степенью диссоциации примерно равной $\alpha = 1,75 \cdot 10^{-5} / 0,001 = 0,132$, т. е. концентрацией ионов водорода $1,32 \cdot 10^{-4}$ и pH 3,88. В то же время, согласно (15.15), pH буферного раствора вообще не должен измениться, а согласно более строгому уравнению (15.16) pH несколько изменится из-за уменьшения ионной силы раствора (нетрудно подсчитать, что произойдет увеличение pH на несколько сотых долей).

Во-вторых, в известных пределах добавление к буферному рас-

твору кислоты или щелочи незначительно изменяет рН раствора.

Сравним эффект добавления 10^{-4} моль сильной кислоты на литр к чистой воде и буферному раствору приблизительно с тем же рН, составленному из 0,01 М Na_2HPO_4 и 0,01 М NaH_2PO_4 . Образующиеся из этих солей анионы соответствуют второй ступени ионизации ортофосфорной кислоты, для которой $\text{p}K_{\text{a}7,2}$ и, следовательно, согласно (15.15), рН этого раствора равно 7,2. Добавление сильной кислоты к воде приведет к тому, что концентрация ионов водорода станет 10^{-4} , т. е. рН изменится от 7,0 до 4,0. В случае буферного раствора произойдет превращение 0,0001 М основания HPO_4^{2-} в сопряженную кислоту H_2PO_4^- , поэтому

$$\text{pH} = 7,2 + \lg \frac{0,01 - 0,0001}{0,01 + 0,0001} = 7,2 - 0,0086 = 7,19,$$

т. е. изменится чуть меньше, чем на одну сотую.

Из этого примера видно, что буферный раствор может поддерживать приблизительно постоянное значение рН, если концентрации его компонентов существенно превосходят вводимое в раствор количество сильной кислоты (или сильного основания). При выполнении этого условия существенно, чтобы рН буферного раствора не слишком отличался от $\text{p}K_{\text{a}}$ компонентов буферной системы. Для создания с помощью тех же солей фосфорной кислоты раствора с рН 6,2 нужно уменьшить в 10 раз концентрацию щелочного компонента Na_2HPO_4 , что соответственно уменьшает емкость буферного раствора. Поэтому для получения буферных растворов в разных диапазонах рН пользуются различными парами кислота — основание.

Для определения рН растворов электролитов чаще всего используют метод, основанный на измерении электродвижущей силы гальванических элементов (см. § 16.3). Кроме того, рН можно определить с помощью *индикаторов* — веществ, которые имеют различную окраску, находясь в форме кислоты и сопряженного основания. При значениях рН, существенно меньших, чем $\text{p}K_{\text{a}}$ индикатора, раствор, содержащий небольшую добавку индикатора будет иметь окраску, соответствующую кислой форме индикатора HA . При рН, превосходящих $\text{p}K_{\text{a}}$ индикатора, окраска будет соответствовать окраске основной формы индикатора A^- . При изменении рН раствора в интервале одной-двух единиц рН вблизи $\text{p}K_{\text{a}}$ индикатора будет происходить изменение окраски раствора. Разные окраски двух форм означают, что различны спектры поглощения двух форм индикатора, в частности различны положения максимумов поглощения в спектре. Измеряя интенсивность (оптическую плотность) в максимумах поглощения, можно по (10.6) определить концентрации обеих форм индикатора и тем самым по (15.15), зная $\text{p}K_{\text{a}}$ индикатора, вычислить рН раствора. Существенно, что для этого расчета нужно знать отношение концентраций обеих форм, т. е. обе концентрации c_{HA} и c_{A^-} должны быть измерены с достаточной степенью точности.

Это можно сделать, если измеряемый рН отличается от pK_a не более чем на 1—1,5, так как в противном случае одна из концентраций становится неизмеримо малой. Поэтому для определения рН с помощью индикаторов нужно иметь набор индикаторов для измерений в различных интервалах рН. В табл. 22 приведены некоторые наиболее широко используемые индикаторы. Все они сложные органические соединения и поэтому их структурные формулы не приводятся.

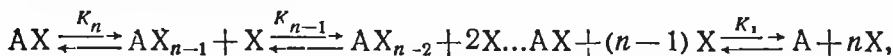
Таблица 22. Некоторые кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Цвет		pK_a	Область перехода окраски (рН)
	НА	А-		
Метиловый оранжевый	Красный	Оранжевый	3,7	3,1—4,4
Метиловый красный	»	Желтый	5,1	4,2—6,3
Бромтимоловый синий	Желтый	Синий	7,0	6,0—7,6
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	9,4	8,3—10,0

§ 15.4. Многоступенчатая диссоциация

При ионизации многоосновных кислот, гидролизе их солей, при диссоциации комплексных соединений и в ряде других случаев химик сталкивается с системой, в которой одновременно протекает несколько реакций диссоциации. Если константы равновесия этих реакций различаются достаточно сильно, то в определенных условиях можно рассматривать эти равновесия отдельно. Так рассматривался выше гидролиз Na_3PO_4 : вначале была найдена степень гидролиза, соответствующая третьей ступени ионизации H_3PO_4 , а затем оценивалась степень гидролиза образующегося на его первой ступени иона HPO_4^{2-} .

В общем случае приходится рассматривать равновесия совместно, т. е. решать задачу о многоступенчатом равновесии. Запишем процесс в общем виде



где X может быть либо лиганд, либо ион водорода. Если речь идет о комплексных соединениях, то константы K_i называются *ступенчатыми константами нестойкости* комплексов. Система, содержащая $n+2$ компонента (не считая растворителя), характеризуется n константами равновесия:

$$K_1 = \frac{[X][A]}{[AX]}, \quad K_2 = \frac{[X][AX]}{[AX_2]}, \dots, K_n = \frac{[X][AX_{n-1}]}{[AX_n]}, \quad (15.17)$$

которые накладывают n условий на концентрации компонентов. Для того чтобы можно было определить концентрации всех компонентов, требуется еще два соотношения. Одно из них — уравнение материального баланса по А:

$$[A] + [AX] + [AX_2] + \dots + [AX_n] = c^\circ. \quad (15.18)$$

Оно позволяет выразить концентрацию $[A]$, $[AX]$, $[AX_2]$, ..., $[AX_n]$ через суммарную концентрацию c° и концентрацию $[X]$. Из (15.17) следует, что

$$\begin{aligned} [AX] &= \frac{[A][X]}{K_1}, \quad [AX_2] = \frac{[AX][X]}{K_2} = \frac{[A][X]^2}{K_1 K_2}, \dots, [AX_n] = \\ &= \frac{[AX_{n-1}][X]}{K_n} = \frac{[A][X]^n}{K_1 K_2 \dots K_n}. \end{aligned} \quad (15.19)$$

Подставляя (15.19) в (15.18) и разрешая полученное выражение относительно $[A]$, получаем

$$[A] = \frac{c^\circ}{1 + \frac{[X]}{K_1} + \frac{[X]^2}{K_1 K_2} + \dots + \frac{[X]^n}{K_1 K_2 \dots K_n}}. \quad (15.20)$$

Вместе с соотношениями (15.19) это дает концентрацию любого AX_i .

Например, для ионизации двухосновной кислоты H_2A , подставляя в (15.19) и (15.20) вместо А двухзарядный анион A^{2-} , а вместо X H^+ , после несложных преобразований знаменателя получаем

$$\begin{aligned} [A^{2-}] &= \frac{K_1 K_2 c^\circ}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}; \\ [HA^-] &= \frac{K_1 c^\circ [H^+]}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}; \\ [H_2A] &= \frac{c^\circ [H^+]^2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}, \end{aligned} \quad (15.21)$$

где K_1 — константа первой ступени ионизации; K_2 — константа второй ступени ионизации кислоты [поэтому в рассматриваемом примере, применяя формулы (15.19) и (15.20), необходимо поменять местами K_1 и K_2].

При известной концентрации $[X]$ (15.19) и (15.20) дают окончательное решение задачи. Это имеет место в случае, когда лиганд X находится в большом избытке по сравнению с А, так что можно считать, что концентрация свободного лиганда практически совпадает с полной концентрацией лиганда и может быть определена исходя из количества лиганда, введенного в раствор. Если речь идет о кислотно-основном равновесии, то концентрацию ионов водорода можно считать заданной при исследовании буферных рас-

творов или проведении расчетов для раствора, рН которого измерен независимым способом.

Если концентрация X также подлежит определению, то к рассмотренным уравнениям следует добавить последнее недостающее уравнение — уравнение баланса по X . Если X — некоторый введенный в раствор лиганд с суммарной концентрацией x_0 , то уравнение баланса (11.8) запишется в виде

$$[X] + [AX] + 2[AX_2] + 3[AX_3] + \dots + n[AX_n] = x_0.$$

Для кислотно-основных равновесий удобнее воспользоваться условием электронейтральности раствора (11.9). Например, при диссоциации двухосновной кислоты условие электронейтральности будет выглядеть так:

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] = [H^+].$$

Подставляя в это уравнение значения $[A^{2-}]$ и $[HA^-]$, выраженные через $[H^+]$ с помощью (15.21), получаем уравнение для определения $[H^+]$:

$$\frac{K_1 c_0 [H^+] + 2K_1 K_2 c_0}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2} = [H^+],$$

которое преобразуется к кубическому уравнению относительно H^+ :

$$[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + (K_1 K_2 - K_1 c_0) [H^+] - 2K_1 K_2 c_0 = 0.$$

В качестве еще одного примера многоступенчатого равновесия рассмотрим процессы, которые происходят при растворении частицы HA , способной ионизоваться, как кислота, с образованием частицы A^- и одновременно присоединять протон, как основание, с образованием частицы H_2A^+ . Такие частицы, обладающие одновременно свойствами кислоты и основания, называются *амфотерными*. Примерами амфотерных частиц являются молекулы H_2O или ионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} .

Концентрации отдельных форм амфотерной частицы HA определяются как функции ее суммарной концентрации и концентрации ионов водорода с помощью тех же соотношений (15.21). При составлении последнего уравнения в общем случае надо учесть, что при превращении HA и H_2A^+ возникают ионы OH^- , которые должны быть учтены при составлении уравнения электронейтральности раствора. Поэтому последнее выражается так:

$$[H_2A^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (15.22)$$

Выражая все концентрации через H^+ , приходим к уравнению для нахождения концентрации ионов водорода в виде

$$\begin{aligned} [H^+] + \frac{c^0 [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} &= \\ &= \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 c^0}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}, \end{aligned}$$

которое приводится к уравнению четвертой степени

$$[H^+]^4 + (c^0 + K_1)[H^+]^2 + (K_1K_2 - K_w)[H^+]^2 - (K_wK_1 + K_1K_2c^0)[H^+] - K_1K_2K_w = 0. \quad (15.23)$$

При выводе условия электронейтральности раствора считалось, что амфотерная частица не заряжена. Легко убедиться, однако, что то же самое соотношение получится и в случае заряженной частицы (например, при введении в раствор однозамещенного ортофосфата натрия). Здесь частица вводится вместе с противоионом, т. е. в растворе создается концентрация противоиона c^0 (полагаем, что противоион однозарядный). Отсюда условие электронейтральности будет иметь вид

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] = c^0 + [H^+].$$

Вместе с уравнением баланса

$$[HA^-] + [A^{2-}] + [H_2A] = c^0$$

это дает

$$[A^{2-}] + [OH^-] = [H_2A] + [H^+].$$

Поэтому условие (15.22) и вытекающее из него уравнение (15.23) для нахождения концентрации ионов водорода в растворе амфотерного вещества являются общими для любых амфотерных частиц.

Решение существенно упрощается, если ионизация и гидролиз частицы HA проходят в незначительной степени, т. е. концентрация $[HA]$ несущественно отличается от c^0 . Тогда из выражений для констант равновесия получаем для $[A^-]$ и $[H_2A^+]$

$$[A^-] = K_2c^0/[H^+], \quad [H_2A^+] = c^0[H^+]/K_1.$$

Подставляя эти выражения в (15.22), получаем

$$(c^0[H^+]/K_1) + [H^+] = (K_2c^0/[H^+]) + (K_w/[H^+]),$$

откуда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_2c^0 + K_w)}{K_1 + c^0}}.$$

При $c^0 \gg K_1$ и $K_2c^0 \gg K_w$

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} \quad (15.24)$$

или

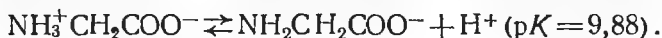
$$pH = 1/2(pK_1 + pK_2). \quad (15.25)$$

Заменяя K_2 в (15.24) на константу гидролиза с помощью (15.9), получим

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_h/K_1}} = \frac{10^{-7}}{\sqrt{K_h/K_1}}.$$

Следовательно, когда константа гидролиза НА выше, чем константа ионизации НА как кислоты, концентрация ионов водорода будет меньше чем 10^{-7} , т. е. среда будет щелочная. В том случае, если константа гидролиза меньше, чем константа ионизации, среда будет кислая. Например, при растворении NaH_2PO_4 ионизация проходит в соответствии со второй ступенью ионизации ортофосфорной кислоты, для которой $K_{a2}=6,31 \cdot 10^{-8}$, а гидролиз — в соответствии с первой ступенью ионизации, для которой $K_{a1}=7,52 \cdot 10^{-3}$, чему соответствует константа гидролиза $1,33 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, при растворении этой соли будет создаваться кислая среда. Если же растворить двузамещенный фосфат натрия Na_2HPO_4 , то ионизация проходит с константой $1,26 \cdot 10^{-12}$, а гидролиз, который будет соответствовать второй ступени ионизации с константой $6,31 \cdot 10^{-8}$, характеризуется константой гидролиза $1,58 \cdot 10^{-7}$, и поскольку гидролиз существенно превышает ионизацию, возникает щелочная среда.

В качестве примера применения формулы (15.25) вычислим, каков рН раствора глицина. Аминокислота глицина характеризуется двумя степенями ионизации

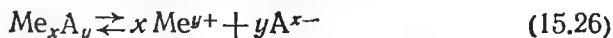


В кристаллическом состоянии глицин существует в виде внутреннего иона (цвиттер-ион) $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$. При растворении глицина, согласно (15.25), образуется раствор, для которого

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(2,35 + 9,88) = 6,11.$$

§ 15.5. Растворение и осаждение труднорастворимых солей и гидроксидов

Многие соли, а также гидроксиды большинства металлов плохо растворимы в воде и при образовании выпадают в осадок. К таким солям относятся, например, хлорид серебра AgCl , сульфат бария BaSO_4 , многие сульфиды. Это явление широко используется в химической практике для удаления из раствора соответствующих катионов или анионов. Например, ионы Cl^- можно удалить из раствора, добавив эквивалентное, а еще лучше несколько превышающее эквивалентное количество растворимой соли серебра, скажем, AgNO_3 . Часто возникает и обратная задача — перевести некоторый катион, находящийся в виде нерастворимой соли, в раствор. В обоих случаях существует равновесие между твердым веществом и находящимися в растворе ионами, образующими это вещество. Соответствующее равновесие можно записать в виде



а константу равновесия, с учетом того, что активность чистого компонента равна единице,— в виде

$$a_{\text{Me}^{y+}}^x a_{\text{A}^{x-}}^y = K$$

или в приближении идеального раствора

$$[\text{Me}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y = K. \quad (15.27)$$

Константа равновесия такого процесса называется *произведением растворимости* K_L .

В соответствии с общими положениями теории химического равновесия, если произведение реакции (15.26) больше произведения растворимости, то происходит осаждение соли (или гидроксида), если же оно меньше произведения растворимости, то осадок соли или гидроксида растворяется до тех пор, пока произведение реакции (15.26) не станет равным K_L , при условии, что твердая фаза присутствует в достаточном для этого количестве. Учитывая, что $[\text{Me}^{y+}] = xL$ и $[\text{A}^{x-}] = yL$, с помощью уравнения (15.27) нетрудно рассчитать растворимость L вещества Me_xA_y из произведения растворимости:

$$L = \sqrt[x+y]{K_L / x^x y^y}.$$

Из произведения растворимости непосредственно определяется концентрация катионов и анионов в растворе над осадком соли или гидроксида, если система не осложнена какими-либо дополнительными равновесиями. Например, над осадком BaSO_4 , произведение растворимости которого равно $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$, ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} находятся в равных концентрациях $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Для нахождения концентрации ионов OH^- и Cr^{3+} из произведения растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$, равного $6,7 \cdot 10^{-31} \text{ M}^4$, следует учесть, что при диссоциации гидроксида на каждый ион Cr^{3+} образуется три иона OH^- , т. е. $[\text{OH}^-] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, поэтому

$$K_L = [\text{Cr}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 27 [\text{Cr}^{3+}]^4,$$

откуда находим концентрацию $[\text{Cr}^{3+}] = 1,255 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 3,76 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

В присутствии растворимой соли одного из ионов концентрация второго иона соответственно уменьшается. Например, в присутствии $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ концентрация Ba^{2+} в растворе уменьшится до $(1,1 \times 10^{-10}) / 0,1 = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$. Таким образом, можно добиться более полного осаждения одного из ионов.

В случае гидроксидов и солей слабых кислот на растворимость существенно влияет кислотно-основное равновесие в растворе. Осаждение гидроксида становится возможным лишь при достаточно высокой концентрации ионов OH^- и, следовательно, достаточно низкой концентрации ионов H^+ , т. е. при достаточно высоком значении pH. Нетрудно вывести условие для осаждения гидроксида.

В соответствии с общим положением для начала осаждения необходимо выполнение неравенства

$$[\text{Me}^{y+}][\text{OH}^-] > K_L$$

или

$$\lg [\text{Me}^{y+}] + y \lg [\text{OH}^-] > \lg K_L.$$

Заменяя $\lg [\text{OH}^-]$ на $\lg K_w + \text{pH}$, получаем условие осаждения

$$\text{pH} > \text{p}K_w + \frac{1}{y} \lg K_L - \frac{1}{y} \lg [\text{Me}^{y+}].$$

Например, для осаждения гидроксида хрома из раствора, содержащего ионы Cr^{3+} в концентрации 0,001 М, необходим

$$\text{pH} > 14 - \frac{1}{3} 30,18 + 1 = 4,94.$$

При более низком pH будет, наоборот, идти растворение осадка гидроксида хрома.

Для осаждения железа (II) в виде FeS, произведение растворимости которого равно $5 \cdot 10^{-18}$, необходимо создать концентрацию ионов S^{2-} , удовлетворяющую неравенству

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] > 5 \cdot 10^{-18}.$$

Ион S^{2-} образуется в результате двухступенчатой ионизации H_2S , константу равновесия которой можно представить в виде произведения констант ионизации K_1 и K_2 , соответствующих двум ступеням ионизации:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} &= \frac{[\text{H}^+] [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{[\text{H}^+] [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \\ &= K_1 K_2 = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} = 6 \cdot 10^{-22} \text{М}. \end{aligned}$$

В условиях слабой диссоциации H_2S концентрация

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6 \cdot 10^{-22} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Отсюда условие для осаждения FeS можно записать в виде

$$[\text{H}^+] < 0,011 \sqrt{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}.$$

Если раствор сероводорода соответствует концентрации 0,001 М, то выпадение сульфида железа из 0,1 М раствора Fe^{2+} (взятого в виде некоторой растворимой соли) начнется при концентрации ионов водорода, меньшей 10^{-4} , т. е. при pH выше 4. При более низких pH, наоборот, возможно растворение сульфида железа в кислоте.

Различия в произведениях растворимости солей слабых кислот, в частности сульфидов, лежат в основе простого метода разделения смесей катионов различных металлов. Например, смесь катионов

K^+ , Fe^{2+} и Hg^{2+} можно разделить, пропуская через раствор сероводород при достаточно высоком pH, когда FeS и тем более HgS выпадут в осадок. Затем можно растворить FeS в кислоте. HgS , произведение растворимости которого равно $1,6 \cdot 10^{-52}$, не растворится ни при какой концентрации кислоты, так как для того, чтобы понизить концентрацию $[S^{2-}]$ до величины порядка 10^{-50} , требуется недостижимая концентрация $[H^+]$.

Растворение гидроксидов и солей слабых кислот в кислых растворах достигается в результате уменьшения концентрации аниона. Можно перевести труднорастворимую соль в раствор, уменьшая концентрацию катиона путем связывания его в комплексный ион с помощью подходящего лиганда. Например, можно растворить $AgCl$ в растворе аммиака, связывая ион Ag^+ в виде комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$. Для упрощения расчета не будем учитывать ступенчатый характер образования комплексного иона, т. е. будем принимать во внимание только равновесие $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$, которое характеризуется константой диссоциации комплекса $9,3 \times 10^{-8}$ моль²/л². При полном растворении получится раствор соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Чтобы получить раствор этой соли с концентрацией, скажем, 0,01 М, нужно, чтобы концентрация Ag^+ не превышала отношение $K_L/0,01 = 1,8 \cdot 10^{-10}/0,01 = 1,8 \cdot 10^{-8}$ М. Из условия $[Ag^+][NH_3]^2/[Ag(NH_3)_2]^+ = 9,3 \cdot 10^{-8}$ следует, что концентрация

NH_3 должна быть не ниже чем $\sqrt{\frac{9,3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{1,8 \cdot 10^{-8}}} = 0,227 \text{ М.}$

ГЛАВА 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, состоящие в переходе некоторого числа электронов от одной частицы или группы частиц к другой частице или группе частиц. Частица, принимающая электроны, является *окислителем*, а частица, отдающая электроны, — *восстановителем*. Процесс, состоящий в получении частицей электронов, называется *восстановлением* этой частицы. Процесс, состоящий в потере частицей некоторого числа электронов, называется *окислением* этой частицы. Уникальной особенностью электронов является их способность перемещаться по проводникам первого рода — металлам. Поэтому перенос электронов от одних частиц к другим может происходить по металлическому проводнику, что дает возможность генерировать электрический ток и тем самым непосредственно превращать химическую энергию в

электрическую. Законы термодинамики позволяют количественно охарактеризовать это превращение и установить связь между химическими и электрическими величинами.

§ 16.1. Окислительно-восстановительные процессы

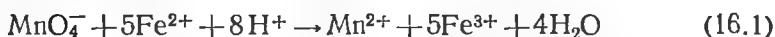
Поскольку все реакции в той или иной мере обратимы, то после окисления восстановитель, отдавший несколько электронов, приобретает способность принимать электроны и, следовательно, становится окислителем. Аналогично окислитель, принявший некоторое число электронов, приобретает способность эти электроны отдавать и становится восстановителем. Таким образом, всегда имеется в наличии *сопряженная пара окислитель — восстановитель* (аналогично сопряженным кислоте и основанию — см. § 15.1).

Например, при растворении металлического цинка в кислоте происходит реакция



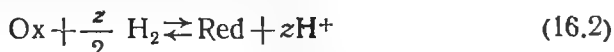
при которой два электрона от атома цинка переходят к ионам водорода, превращая их в атомы H (последние объединяются в молекулу водорода). В этой системе сопряженными парами являются Zn^{2+}/Zn и $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

В реакции окисления соли железа (II) перманганатом

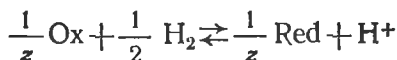


пять электронов от пяти ионов Fe^{2+} переходят к $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$, превращая эту группу частиц в ион Mn^{2+} и четыре молекулы воды; здесь сопряженными парами являются $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+)/(\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O})$.

Окислительная способность сопряженной пары окислитель — восстановитель может быть охарактеризована с помощью равновесия реакции окисления какого-либо восстановителя, принятого за стандарт для сравнения. Таким стандартом выбран молекулярный водород. Окисление водорода до ионов водорода с помощью некоторого окислителя Ох можно записать так:



где Red — образующийся сопряженный восстановитель; z — число электронов, приобретаемое окислителем. Поскольку различные окислители принимают разное число электронов, то для целей сравнения удобнее записать это уравнение так, чтобы оно соответствовало переносу одного электрона, т. е. образованию одного иона H^+ :



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\overline{\text{Red}}]^{1/z} [\overline{\text{H}^+}]}{[\overline{\text{Ox}}]^{1/z} \bar{p}_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

а изменение энергии Гиббса в стандартных условиях с учетом того, что для H_2 и H^+ ΔG_i° принято равным нулю,

$$\Delta G_e^\circ = \frac{1}{z} (\Delta G_{\text{Red}}^\circ - \Delta G_{\text{Ox}}^\circ).$$

В соответствии с этим выражением окислительные свойства сопряженной пары тем выше, чем больше в расчете на 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$ штук) электронов разность между значениями ΔG° для окислителя по сравнению с восстановителем.

В качестве примера сравним сопряженные пары, участвующие в реакции (16.1).

Из таблиц $\Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ = -84,88$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ = -10,53$ кДж/моль.

Следовательно, ΔG° для этой пары составляет $-74,35$ кДж/моль; для MnO_4^- $-440,28$ кДж/моль; для жидкой воды $-237,23$ кДж/моль; для Mn^{2+} $-229,91$ кДж/моль. Отсюда для второй пары $\Delta G^\circ = 1/5 [(-229,91) + 4(-237,23) - (-440,28)] = -147,71$ кДж/моль.

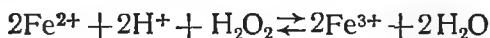
Из сопоставления полученных величин видно, что окислительная способность второй пары выше, чем первой.

Первоначально, когда термин «окисление» был введен в химию, под ним подразумевалось присоединение к элементам кислорода. Понять взаимосвязь приведенного в начале параграфа определения с исторически первым определением нетрудно, если вспомнить, что кислород — наиболее электроотрицательный элемент после фтора, и следовательно, во всех соединениях кислорода, кроме Fe_2O , электронная пара, образующая химическую связь кислорода с каким-либо другим атомом, оттянута в сторону кислорода. Таким образом, связанный с кислородом атом частично лишен своего электрона (в случае кратной связи — двух электронов) и поэтому может считаться окисленным. Число электронов, отданное атомом полностью (в случае образования иона) или частично (в случае образования связи с более электроотрицательным элементом), называют *степенью окисления элемента*. Чаще всего этим понятием пользуются применительно к соединениям кислорода и галогенов, хотя в принципе можно его распространить и на другие элементы и считать, например, водород в метане окисленным, а углерод — восстановленным, поскольку электроотрицательность углерода несколько выше, чем водорода (соответственно 2,5 и 2,1).

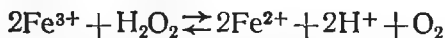
С указанной точки зрения степень окисления водорода в H^+ и в H_2O одинакова и равна +1. Степень окисления кислорода в воде и в MnO_4^- тоже одинакова и равна —2. Поскольку заряд иона (суммарная степень окисления) для MnO_4^- равен —1, то на долю марганца приходится степень окисления +7. Реакцию окисления с по-

мощью перманганат-иона можно рассматривать, как окисление марганцем, находящимся в степени окисления +7, а участвующие в реакции ионы H^+ , как вспомогательные частицы, не изменяющие степени окисления, но необходимые для связывания атомов кислорода. Атомы кислорода в данном случае тоже можно считать не принимающими непосредственного участия в окислении, так как степень их окисления остается неизменной.

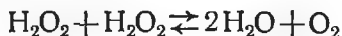
Атомы О играют роль окислителя в реакциях молекулярного кислорода, для которого степень окисления обоих атомов строго равна нулю, поскольку молекула симметрична и совершенно неполярна. Участвовать в реакциях окисления — восстановления могут атомы О в составе пероксидов — соединений, содержащих связь $O—O$, простейшим представителем которых является пероксид водорода H_2O_2 . В этой молекуле степень окисления кислорода равна —1, так как каждый атом получает по одному электрону от связанного с ним атома Н, а связь $O—O$ неполярна. Занимая по степени окисления кислорода промежуточное положение между молекулярным кислородом и обычными оксидами и их производными, в которых степень окисления кислорода —2, пероксид водорода может быть как окислителем, так и восстановителем. Поэтому он может, скажем, окислять ионы Fe^{2+} в реакции



и в то же время может восстанавливать ионы Fe^{3+} в реакции



Известная реакция разложения пероксида водорода с образованием молекулярного кислорода представляет собой процесс, в котором одна молекула пероксида восстанавливается до воды, за счет чего вторая молекула окисляется до O_2 :



В оксидах и галогенидах, как правило, наблюдается соответствие между ковалентностью и степенью окисления элемента. Так, в воде и ковалентность, и степень окисления атомов Н равны единице, в MnO_4^- и степень окисления, и ковалентность марганца равны семи. В более сложных соединениях это соответствие пропадает, как, например, у пероксида водорода, в котором степень окисления кислорода равна —1, хотя ковалентность кислорода равна 2. Отсутствует такое соответствие у азота азотной кислоты и ее производных. Степень окисления атома N в азотной кислоте равна по модулю сумме степеней окисления трех атомов О и одного атома Н $[3(-2) + 1] = 5$ (поскольку сумма степеней окисления отдельных

атомов в незаряженной молекуле должна быть равна нулю). В то же время известно, что азот не может проявлять ковалентность пять, поэтому и в азотной кислоте и ее производных ион N^+ четырехвалентный. Этот ион имеет сам по себе степень окисления $+1$, что в сочетании с четырьмя ковалентными связями с атомами O приводит к степени окисления $+5$.

Нет соответствия между ковалентностью и степенью окисления углерода в содержащих кислород органических соединениях. Например, в этиловом спирте один из атомов C , связанный с кислородом, имеет степень окисления $+1$, если считать связь $C-H$ неполярной (если же считать атомы H , связанные с углеродом, окисленными, то степень окисления этого атома C будет равна -1). Ковалентность углерода в этом, как и в подавляющем большинстве органических соединений, равна четырем.

Несмотря на несколько условный характер понятия степени окисления, оно очень полезно, так как позволяет понять химическую сущность превращений отдельных частиц в окислительно-восстановительных реакциях. С помощью этого понятия можно подсчитать число электронов, которое должен получить окислитель или отдать восстановитель в ходе химического превращения, что не сразу ясно в случае сложных частиц (например, при определении степени окисления марганца в перманганат-ионе). В частности, такой подсчет числа электронов широко используется для уравнивания коэффициентов в стехиометрических уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Заметим в заключение, что кислотно-основные превращения не сопровождаются изменением степени окисления атомов какого-либо из компонентов превращения. Кислотами являются соединения, в которых атом H связан с электроотрицательным элементом, чаще всего элементом шестой или седьмой группы главной подгруппы, т. е. уже имеет степень окисления $+1$, как и образующийся протон. Следовательно, не изменяется степень окисления образующегося сопряженного основания. В этом можно убедиться на примере любой кислоты. В уксусной кислоте кислород OH -группы имеет степень окисления -2 , поскольку связан с двумя атомами — C и H , имеющими меньшую электроотрицательность. В ацетат-ионе тот же кислород связан с атомом C и, кроме того, имеет заряд, что в сумме также дает степень окисления -2 . Это же относится и к частице, принимающей протон. В ионе оксония, образованном из молекулы воды при присоединении протона, степень окисления каждого атома водорода равна $+1$, поскольку они связаны с атомом O ; а степень окисления атома кислорода, несущего положительный заряд и связанного с тремя менее электроотрицательными атомами H , равна $+1-3=-2$, как и в исходной воде. В то же время, как видно на примере окисления перманганатом, окислительно-восстановительные реакции могут сопровождаться кислотно-основными превращениями.

§ 16.2. Электродные потенциалы

С помощью металлического проводника можно создать систему, в которой две сопряженные пары окислитель — восстановитель участвуют в реакции окисления — восстановления, будучи пространственно разобщенными, путем передачи электронов от одной пары, функционирующей в качестве восстановителя, к другой, функционирующей в качестве окислителя, по металлическому проводнику. Такая система называется *гальваническим элементом*.

Поскольку движение электронов от восстановителя к окислителю, как любое направленное перемещение электронов, представля-

ет собой электрический ток, то функционирующий гальванический элемент должен представлять собой замкнутую электрическую цепь. Поэтому восстановитель и окислитель должны быть соединены проводником, не участвующим ни в реакции окисления — восстановления, ни в передаче электронов. Таким проводником может быть любой раствор электролита. Устройство, соединяющее две сопряженные пары окислитель — восстановитель, заполненное раствором эле-

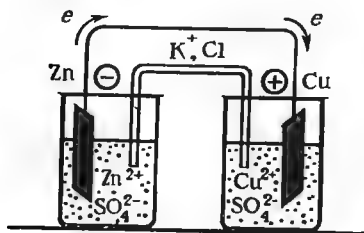


Рис. 80. Гальванический элемент (стрелками обозначено направление движения электронов по проводнику)

ктролита, называется *электролитическим ключом*. Каждая пара окислитель — восстановитель называется *электродом*. Можно сказать, что гальванический элемент представляет собой два электрода, соединенных электролитическим ключом.

Соединение электродов металлическим проводником приводит к возникновению электрического тока. Следовательно, в этой системе возникает электродвижущая сила — *ЭДС элемента*. Эта ЭДС способна совершать работу по переносу электрона по металлическому проводнику (а следовательно, и любые виды работы, в которые можно преобразовать энергию электрического тока) за счет химической реакции окисления — восстановления. Таким образом, гальванический элемент представляет собой устройство, в котором уменьшение термодинамического потенциала в результате окислительно-восстановительной реакции преобразуется в энергию электрического тока.

Рассмотрим гальванический элемент, в котором одним из компонентов пары окислитель — восстановитель является металл. Погрузим цинковую пластинку в раствор ZnSO_4 , а медную — в раствор CuSO_4 . Система Zn^{2+}/Zn и система Cu^{2+}/Cu образуют две сопряженных пары окислитель — восстановитель, т. е. два электрода. Соединив их мостиком из раствора какой-либо соли, например KCl (его особенно часто используют для этой цели), получим гальва-

нический элемент, схема которого изображена на рис. 80. Поскольку в обоих случаях восстановленный компонент является чистым элементом, в обоих случаях $\Delta G^{\circ}_{\text{Red}} = 0$. Следовательно,

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -\frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}} = -\frac{1}{2} (-147,16) = +73,58 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -\frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = -\frac{1}{2} 65,56 = -32,78 \text{ кДж},$$

т. е. цинк функционирует как восстановитель, а ионы Cu^{2+} как окислитель. Поэтому, если соединить электроды металлическим проводником, то электроны протекут от цинкового электрода к медному. При этом атомы цинка будут превращаться в ионы и переходить в раствор. Их заряд компенсируется анионами Cl^- из электролитического ключа. Поступающие на медный электрод электроны восстанавливают ионы Cu^{2+} до металлической меди, которая осаждается на медной пластинке. Заряд избыточных ионов SO_4^{2-} , остающихся в растворе, компенсируется ионами K^+ из электролитического ключа.

Совсем не обязательно, чтобы проводник был участником окислительно-восстановительной реакции. Оба компонента пары окислитель-восстановитель могут находиться в растворе, а восстановитель может просто передавать электроны погруженному в раствор инертному металлу. Например, электродом является раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} с погруженной в него платиновой пластинкой. Если соединить такой электрод, для которого $\Delta G^{\circ} = -74,4$ кДж/моль, электролитическим ключом и металлическим проводником с только что рассмотренным медным электродом, то электроны пойдут от медного электрода, который имеет более высокое значение ΔG° и выступает в качестве восстановителя, к электроду на основе солей железа. Медь растворяется, превращаясь в ионы Cu^{2+} , а из электролитического ключа поступают необходимые для сохранения электронейтральности раствора ионы Cl^- . Электроны, поступающие на платиновую пластинку, будут восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} , причем возникает избыток анионов, который компенсируется ионами K^+ из электролитического ключа.

Поскольку ЭДС гальванического элемента возникает в результате химической реакции, протекающей в элементе, то она должна быть связана с термодинамическими характеристиками этой реакции. Обозначим электрод, на котором функционирует восстановитель, т. е. электрод, подающий электроны в цепь. Это означает, что он заряжен отрицательно. Положительно заряженный электрод, на котором функционирует окислитель, принимающий электроны, обозначим 2. Между этими электродами существует разность потенциалов (напряжение) $E_2 - E_1$. Под действием этой разности потенциалов совершается работа по переносу электронов, которая в расчете на 1 моль электронов равна $(E_2 - E_1)F$, где F — заряд

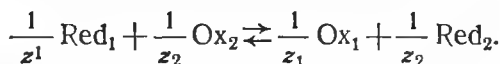
1 моль электронов; $F=96\,485$ Кл/моль; F представляет собой произведение заряда электрона на постоянную Авогадро и называется *постоянной Фарадея*. Как известно, ЭДС в замкнутом контуре равна падению напряжения вдоль всего контура:

$$\text{ЭДС}=(E_2-E_1)+IR_{\text{внутр}},$$

где I — сила тока в контуре; $R_{\text{внутр}}$ — сопротивление внутренней части элемента — электролита, разделяющего пластины электродов. Из этого выражения видно, что напряжение гальванического элемента, используемого в качестве источника тока, меньше его ЭДС. Если же уменьшать силу тока, что достигается увеличением сопротивления внешней цепи, то в пределе при бесконечно малой силе тока разность потенциалов между электродами становится равной ЭДС элемента. Но бесконечно малая сила тока означает бесконечно медленное протекание химической реакции. Следовательно, в этом случае процесс должен проходить как равновесный и полезная работа процесса должна равняться взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса:

$$\delta W = -dG_{\text{н}}. \quad (16.3)$$

Запишем стехиометрическое уравнение химической реакции в таком виде, чтобы оно соответствовало переносу 1 моль электронов от восстановителя Red_1 к окислителю Ox_2 :



Тогда при изменении химической переменной на $d\xi$ работа переноса электронов составит

$$\delta W = (E_2 - E_1) F d\xi, \quad (16.4)$$

а изменение энергии Гиббса

$$dG_{\text{н}} = \Delta G d\xi, \quad (16.5)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{z_2} \Delta G_{\text{Red}_2} + \frac{1}{z_1} \Delta G_{\text{Ox}_1} - \frac{1}{z_2} \Delta G_{\text{Ox}_2} - \frac{1}{z_1} \Delta G_{\text{Red}_1} = \\ &= \frac{1}{z_1} (\Delta G_{\text{Ox}_1} - \Delta G_{\text{Red}_1}) - \frac{1}{z_2} (\Delta G_{\text{Ox}_2} - \Delta G_{\text{Red}_2}). \end{aligned}$$

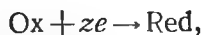
Таким образом, ΔG реакции окисления — восстановления можно представить в виде разности двух величин, каждая из которых относится только к одной паре окислитель — восстановитель, т. е. к одному электроду. Подставляя (16.3) и (16.4) в (16.5), получаем

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{z_2 F} (\Delta G_{\text{Ox}_2} - \Delta G_{\text{Red}_2}) - \frac{1}{z_1 F} (\Delta G_{\text{Ox}_1} - \Delta G_{\text{Red}_1}),$$

т. е. для потенциалов обоих электродов можно записать идентичное выражение:

$$E = \frac{1}{zF} (\Delta G_{\text{Ox}} - \Delta G_{\text{Red}}),$$

где E — электродный потенциал. Если записать стехиометрическое уравнение электрохимического процесса, проходящего на электроде, с целочисленными, не имеющими общего делителя коэффициентами в виде



то для ΔG_{Ox} и ΔG_{Red} можно написать выражения

$$\Delta G_{\text{Ox}} = \Delta G_{\text{Ox}}^{\circ} + RT \ln \Pi_{\text{Ox}};$$

$$\Delta G_{\text{Red}} = \Delta G_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln \Pi_{\text{Red}},$$

где Π — произведение активностей (для идеальных растворов — концентраций, для газовых компонентов — парциальных давлений) компонентов, образующих соответственно окисленный и восстановленный компоненты пары. Обозначая так же не зависящую от концентрации величину

$$\frac{\Delta G_{\text{Ox}}^{\circ} - \Delta G_{\text{Red}}^{\circ}}{zF} = E^{\circ}, \quad (16.6)$$

получим уравнение Нернста для электродного потенциала

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi_{\text{Ox}}}{\Pi_{\text{Red}}}, \quad (16.7)$$

где E° — стандартный электродный потенциал.

Следует помнить, что числовое значение потенциала отдельного электрода, а потому и числовое значение стандартного электродного потенциала имеет условный характер. Процесс, происходящий на электроде, сопровождается изменением заряда частиц, участвующих в химическом превращении в результате получения или отдачи электронов. Поэтому, в силу сказанного в § 14.6, разность $\Delta G_{\text{Ox}} - \Delta G_{\text{Red}}$ содержит неопределенное слагаемое. Определенные числовые значения приписываются величинам ΔG_i° для ионов при равенстве нулю значения ΔG_i° для ионов водорода, т. е. принимается равным нулю стандартный потенциал электрода, на котором проходит окисление H_2 до H^+ . Следовательно, электродные потенциалы вводятся относительно электрода, на котором водород, находящийся при давлении 1 атм, окисляется до ионов H^+ в растворе с активностью $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Такой электрод называют стандартным водородным электродом.

Чем выше значение $(\Delta G_{\text{Ox}}^{\circ} - \Delta G_{\text{Red}}^{\circ})/z$, тем сильнее выражены окислительные свойства пары. Поэтому E° также является харак-

теристикой окислительных свойств пары. Положительные значения E° характерны для сильных окислителей, отрицательные — для сильных восстановителей.

Ниже приведены значения стандартных электродных потенциалов для пар, образуемых металлами и их катионами (Me^{z+}/Me):

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
K^+/K	—2,925	Fe^{3+}/Fe	—0,036
Na^+/Na	—2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0
Mg^{2+}/Mg	—2,363	Cu^{2+}/Cu	0,337
Al^{3+}/Al	—1,662	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	0,798
Zn^{2+}/Zn	—0,763	Ag^+/Ag	0,799
Fe^{2+}/Fe	—0,440	Hg^{2+}/Hg	0,854
Cd^{2+}/Cd	—0,403	Pt^{2+}/Pt	1,19

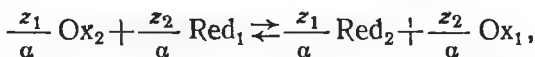
Металлы расположены в порядке возрастания E° . Эту последовательность называют *рядом напряжений*. Все металлы с $E^\circ < 0$ способны растворяться в кислотах, т. е. вытеснять из раствора ионы водорода в виде H_2 . Металлы с положительными значениями E° в кислотах не растворяются (точнее могут растворяться, если сами молекулы кислоты, а не только ионы H_3O^+ функционируют как окислитель, как это происходит, например, в концентрированной азотной кислоте).

Ниже приведены стандартные электродные потенциалы, соответствующие некоторым другим окислительно-восстановительным превращениям, в которых материал электрода не принимает участия:

Реакция	E° , В
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{P (красный)} + 3\text{H}_2\text{O}$	—0,383
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,19
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,246
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87

Из приведенных данных видно, в частности, что сильнейшими окислителями являются озон и молекулярный фтор. Окислительная способность кислорода зависит от того, до какой молекулы он восстанавливается — до H_2O или H_2O_2 . Из сопоставления значений E° для превращения NO_3^- в молекулярный азот и превращения H_3PO_4 в фосфор видна огромная разница в свойствах производных фосфора и азота со степенью окисления +5, отражающая существенные различия в структуре этих соединений.

В общем виде стехиометрическое уравнение реакции окисления — восстановления может быть записано следующим образом:



где α — общий наибольший делитель чисел z_1 и z_2 . При этом от восстановителя к окислителю переносится $z_1 z_2 / \alpha$ электронов. Для этой реакции

$$\Delta G^\circ = \frac{z_2}{\alpha} (\Delta G_{\text{Ox}_1}^\circ - \Delta G_{\text{Red}_1}^\circ) - \frac{z_1}{\alpha} (\Delta G_{\text{Ox}_2}^\circ - \Delta G_{\text{Red}_2}^\circ)$$

или после подстановки (16.6)

$$\Delta G^\circ = \frac{z_2}{\alpha} z_1 E_1^\circ F - \frac{z_1}{\alpha} z_2 E_2^\circ F = \frac{z_1 z_2}{\alpha} F (E_1^\circ - E_2^\circ).$$

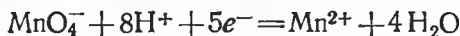
Следовательно, константа равновесия этой реакции может быть выражена через стандартные электродные потенциалы участвующих в реакции пар окислитель — восстановитель:

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = \exp \left[\frac{z_1 z_2}{\alpha RT} F (E_2^\circ - E_1^\circ) \right].$$

Отсюда видно, что описания окислительно-восстановительного равновесия с помощью константы равновесия, величины ΔG° и стандартных электродных потенциалов по сути эквивалентны. Однако последний способ предпочтителен и используется наиболее широко, так как значения E° в большом числе случаев могут быть просто получены из эксперимента путем простых и точных измерений ЭДС соответствующих гальванических элементов. Вопрос упирается лишь в возможность сконструировать электрод, на котором в неосложненном виде протекала бы соответствующая реакция.

В заключение отметим, что сопоставление окислительной и восстановительной способности различных пар окислитель — восстановитель с помощью стандартных электродных потенциалов предполагает, что все компоненты находятся при стандартных концентрациях. Между тем реальные концентрации растворов электролитов, как правило, существенно отличаются от стандартных. Поэтому электродный потенциал, который и является мерой окислительной способности соответствующей системы, может существенно отличаться от стандартного.

Рассмотрим электрод, на котором идет реакция



Уравнение Нернста для него

$$E = E^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$\frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$

(напомним, что для разбавленных растворов активность воды принимается за единицу). Для 298,15 К это выражение после перехода к десятичным логарифмам и замены $-\lg[H^+]$ на рН примет вид

$$E = E^\circ + 0,0118 \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \\ = +1,507 + 0,0118 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,0944 \text{ рН}.$$

Для нейтрального раствора (рН 7)

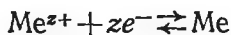
$$E = 1,507 - 0,0944 \cdot 7 + 0,0118 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \\ = 0,846 + 0,0118 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}.$$

В этом случае при стандартных концентрациях ионов MnO_4^- и Mn^{2+} электродный потенциал равен 0,846 В, т. е. на 0,661 В ниже стандартного потенциала.

§ 16.3. Некоторые типы электродов

Измерение ЭДС гальванических элементов — простой и точный метод получения сведений о термодинамических характеристиках компонентов окислительно-восстановительных реакций. Потенциал электрода, а следовательно, и ЭДС элемента, включающего этот электрод, зависят от активностей ионов, участвующих в электрохимическом процессе на электроде. Поэтому, измеряя ЭДС соответствующим образом сконструированных элементов, можно определять активности ионов и их концентрации, в частности концентрации ионов водорода и тем самым рН растворов.

Электрод в первую очередь характеризуется происходящим на нем электрохимическим процессом. Электроды, на которых происходит превращение некоторого элемента в соответствующий ион, называют *электродами первого рода*. К ним относятся медный и цинковый электроды. Процесс, происходящий на таком электроде, можно записать в виде

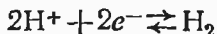


Такие электроды являются обратимыми по катиону, т. е. их потенциал определяется активностью катиона

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}.$$

Электроды первого рода, обратимые по аниону, используются реже. В них происходит электрохимический процесс типа $A^{z-} - ze^- \rightleftharpoons A$.

Водородный электрод. К электродам первого рода относится и водородный электрод, на котором проходит реакция



Чтобы конструктивно оформить такой электрод, нужен прежде всего проводник, который может подавать электроны в раствор кислоты или отнимать их у H_2 . Для этой цели используют платину, которая способна растворять водород. Поскольку передача электронов проходит на границе раздела фаз, то поверхность этой границы целесообразно увеличить, чтобы облегчить протекание электрохимического процесса. Для этого гладкую платиновую пластинку покрывают мелко раздробленной платиной, так называемой платиновой чернью. Чтобы создать необходимую концентрацию водорода, его непрерывно продувают через специальную трубку, погруженную в раствор электролита. Поэтому водород над раствором, водород, растворенный в растворе электролита, и водород, растворенный в поверхностном слое платины, находятся в термодинамическом равновесии, и энергия Гиббса водорода, непосредственно участвующего в электрохимическом процессе, равна энергии Гиббса водорода в газовой фазе. Схема водородного электрода изображена на рис. 81.

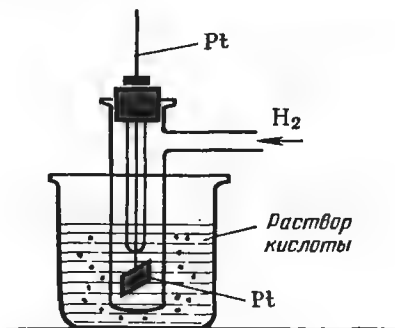


Рис. 81. Схема водородного электрода

Учитывая, что E° для пары $2\text{H}^+/\text{H}_2$ принято равным нулю, уравнение Нернста для водородного электрода имеет вид

$$E = (RT/2F) \ln (a_{\text{H}^+}^2/p_{\text{H}_2}).$$

При постоянном давлении водорода потенциал водородного электрода — функция только активности ионов водорода, т. е. функция pH раствора. При $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $p_{\text{H}_2} = 1$ атм потенциал водородного электрода равен нулю. Поэтому в паре с любым другим электродом он образует элемент, ЭДС которого равна потенциалу этого электрода. При этом знак потенциала электрода совпадает со знаком заряда этого электрода. Например, если соединить с таким нормальным водородным электродом цинковый электрод, активность ионов цинка в котором 1 моль/л, то получим гальванический элемент с ЭДС = 0,763 В, причем цинковый электрод отрицательный «—», а водородный положительный «+» (электроны движутся от цинкового электрода к водородному). Таким образом, водородный электрод может служить *электродом сравне-*

и для определения потенциалов других электродов. Кроме того, как уже отмечалось, потенциал водородного электрода есть функция рН и поэтому, помещая электрод в раствор с неизвестным рН и создавая определенное давление водорода, можно по значению потенциала электрода (по ЭДС элемента, составленного из этого электрода и стандартного водородного электрода) определить рН.

Однако водородный электрод не очень удобен в работе из-за некоторой громоздкости конструкции, связанной с необходимостью непрерывно продувать водород, и опасности «отравления» поверхности платины, которая способна поглощать различные примеси, в результате чего изменяется и теряет способность осуществлять электрохимический процесс в равновесном режиме.

Очень надежны в работе электроды, у которых наряду с катионом металла, непосредственно участвующим в электрохимическом процессе с самим металлом, присутствует в виде осадка какая-либо труднорастворимая соль этого катиона. Такие электроды называют *электродами второго рода*. Рассмотрим два широко используемых представителя электродов этого типа.

Каломельный электрод. Каломель — это хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 , который содержит катион Hg_2^{2+} . Произведение растворимости этой соли равно $2,3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$, потенциал каломельного электрода

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_L}{a_{\text{Cl}^-}^2} = \\ &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_L - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \end{aligned}$$

Два первых слагаемых, не зависящие от концентрации, объединяют и принимают их за стандартный потенциал каломельного электрода. Из значения стандартного электродного потенциала $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ$ следует, что стандартный потенциал каломельного электрода равен 0,268 В (при 298,15 К).

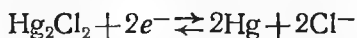
В качестве электролита в электродах второго рода применяют растворимую соль, содержащую одноименный анион. В каломельном электроде в качестве таковой берется KCl. Чаще всего используют насыщенный каломельный электрод, в котором находится насыщенный раствор хлорида калия, т. е. наряду с раствором присутствует осадок KCl. Таким образом, каломельный электрод состоит из металлической ртути, через которую осуществляется контакт с внешней электрической цепью, осадка каломели, осадка KCl и насыщенного раствора хлорида калия. Потенциал такого электрода очень стабилен. Поэтому каломельный электрод чаще всего используют в качестве электрода сравнения. Естественно, что предполагается известным потенциал этого электрода относительно стандартного водородного электрода. Измерение этого потенциала про-

ведено с большой степенью точности. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен при 298,15 К 0,2438 В.

Если использовать ненасыщенный раствор KCl, то электродный потенциал каломельного электрода запишется в виде формулы

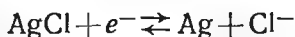
$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Следовательно, потенциал каломельного электрода определяется активностью аниона труднорастворимой соли. Это эквивалентно объединению реакции окисления — восстановления ртути, непосредственно протекающей на электроде, и реакции осаждения ионов в виде каломели в единый электрохимический процесс:



Единственным компонентом этой реакции, находящимся в фазе переменной концентрации, является анион Cl^- .

Хлорсеребряный электрод. На хлорсеребряном электроде осуществляется процесс



Этот электрод представляет собой серебряную проволочку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок труднорастворимого хлорида серебра. Стандартный потенциал электрода

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln (K_L)_{\text{AgCl}} = \\ &= 0,799 + 0,059 \lg (1,7 \cdot 10^{-10}) = 0,222 \text{ В.} \end{aligned}$$

Электрод используется для определения активности и концентрации ионов Cl^- . Для этого в исследуемый раствор добавляют немного AgCl и погружают в него серебряную проволочку — образуется хлорсеребряный электрод, который нужно подсоединить электролитическим ключом к электроду сравнения, после чего можно измерять ЭДС образовавшегося элемента.

Стекланный электрод. Этот электрод широко используют для определения pH растворов по принципу действия, весьма своеобразному, его нельзя отнести ни к одному из рассмотренных типов электродов. Стекланный электрод изготавливается из специальных сортов стекла, обладающих некоторой проводимостью, достаточной, чтобы тонкую пленку из такого стекла можно было включить в качестве составляющей электрической цепи. Для измерения pH используется стекло, электрическая проводимость которого обусловлена перемещением в нем ионов H^+ (проводимость любого стекла обусловлена способностью к перемещению катионов относительно неподвижного остова — полианиона полимерной кремниевой кисло-

ты). Схема стеклянного электрода приведена на рис. 82, где он представлен уже подсоединенным к электроду сравнения.

Собственно стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой. В трубку залита суспензия AgCl в растворе HCl и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с шариком находится хлорсеребряный электрод. Для измерения pH стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ), который соединен электролитическим ключом с электродом сравнения. В качестве такового на рис. 82 представлен каломельный электрод. Образуется гальванический элемент, состоящий из каломельного и хлорсеребряного электродов; внутренняя электролитическая цепь этого элемента включает электропроводную стеклянную пленку, а также исследуемый раствор. В полученной системе перенос электронов от хлорсеребряного к каломельному электроду, происходящий под действием непосредственно измеряемой разности потенциалов ΔE , неизбежно должен сопровождаться переносом эквивалентного количества протонов из внутренней части стеклянного электрода в испы-

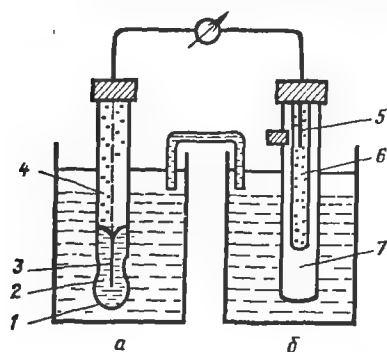


Рис. 82. Схема гальванического элемента:

а — стеклянный; *б* — каломельный электрод; 1 — стекло; 2 — раствор соляной кислоты; 3 — хлорсеребряный электрод; 4 — трубка, заполненная смолой; 5 — амальгированная платиновая проволока; 6 — паста из $\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{KCl}$; 7 — насыщенный раствор KCl

туемый раствор. Движущей силой обоих процессов является реакция окисления — восстановления, приводящая на одном электроде к превращению металлического серебра в AgCl , а на другом электроде к превращению каломели в металлическую ртуть, характеризующая определенным значением ΔG . Работа, совершаемая при переносе $d\xi$ эквивалентов электронов, равна $\Delta E F d\xi$, а работа, совершаемая при переносе протонов из раствора с активностью $(a_{\text{H}^+})_0$ в исследуемый раствор с неизвестной активностью a_{H^+} , равна взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса, т. е.

$$\delta W_{\text{H}^+} = RT \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_0}{a_{\text{H}^+}} d\xi.$$

Таким образом, полная работа, совершаемая за счет реакции окисления — восстановления в рассматриваемом гальваническом элементе,

$$\delta W = \delta W_e + \delta W_{H^+} = \left(\Delta E F + RT \ln \frac{(a_{H^+})_0}{a_{H^+}} \right) d\xi.$$

Эта работа равна взятому со знаком минус изменению энергии Гиббса в результате реакции $\Delta G d\xi$. Следовательно,

$$\Delta E = -\Delta E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \text{ где } \Delta E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{F}.$$

Первые два слагаемых зависят лишь от постоянной концентрации H^+ внутри стеклянного электрода, т. е. представляют собой постоянную величину. Таким образом, измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, т. е. рН испытуемого раствора.

ГЛАВА 17

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

До сих пор каждая конденсированная фаза рассматривалась как совершенно однородная, а ее равновесные свойства описывались параметрами и функциями состояния, характеризующими фазу в целом. Это, однако, неверно для участка фазы, примыкающего к ее поверхности, т. е. к границе раздела фаз. Свойства жидкостей и твердых тел, в том числе их термодинамические функции состояния, в значительной мере определяются взаимодействиями между частицами (молекулами, ионами, комплексами), образующими фазу. Частицы, находящиеся на поверхности, оказываются в существенно другом окружении, чем находящиеся в ее внутренних областях. Следовательно, отличается и характер взаимодействий, в которых они участвуют. Фактически эти частицы образуют особую поверхностную фазу, многие свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы.

Вклад поверхности раздела в общие свойства фазы существенно зависит от того, какая доля от общего количества вещества находится в поверхностном слое. Последняя в свою очередь зависит от формы и размера фазы. Проведем оценку доли вещества в поверхностном слое для шарика вещества радиуса r . Если принять, что толщина поверхностного слоя имеет размер порядка не слишком большой молекулы, т. е. 1 нм, то объем, занимаемый поверхностным слоем, составит $V_s = 4\pi r^2 \cdot 10^{-9}$, а весь объем фазы $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Полагая, что плотность вещества в поверхностном слое мало отличается от плотности фазы в целом, отношение количества вещества в поверхностном слое к общему количеству вещества можно оценить как отношение соответствующих объемов: $V_s/V = 3 \times 10^{-9}/r$, если r выражено в метрах. Для шарика радиусом 1 мм эта

доля равна $3 \cdot 10^{-6}$, т. е. 0,0003% и, следовательно, ничтожно мала. Но если $r=0,1$ мкм, эта доля уже составит 0,03, т. е. 3%. Таким образом, существенный вклад поверхностного слоя в происходящие процессы можно ожидать в двух основных случаях: если рассматриваются явления, вообще присущие только поверхностному слою, либо если фаза образована частицами вещества чрезвычайно малого размера. Роль поверхностных явлений возрастает по мере дробления или, как принято говорить в физической химии, по мере диспергирования вещества. Особенно ярко они проявляются в случае высокодисперсных систем, представляющих собой совокупность большого числа частиц фазы с размером меньше 1 мкм,— так называемых коллоидных систем. В силу специфики поведения тонко диспергированных систем раздел физической химии, занимающийся их изучением, часто рассматривают как самостоятельную химическую дисциплину, называемую коллоидной химией.

Круг явлений, в которых решающую роль играют поверхностные процессы, широк и разнообразен. Это в первую очередь поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и газа, стремящееся стянуть эту поверхность до минимального размера и приводящее к сферической форме капель и пузырьков газа в жидкости; поглощение газов и растворенных веществ на поверхности твердых тел — адсорбция; способность жидкостей растекаться по поверхности твердых тел (смачивание); явления прилипания и трения; возникновение электрического потенциала при погружении металла в раствор электролита и многие другие.

§ 17.1. Поверхностное натяжение

Образование конденсированной фазы — жидкости или твердого тела — происходит под действием сил взаимного притяжения между частицами. Чем сильнее такое взаимодействие, тем меньше энергия Гиббса системы. В поверхностном слое конденсированной фазы, граничащей с газом или вакуумом, число партнеров, с которыми взаимодействуют частицы, меньше, чем во внутренних областях фазы, и, следовательно, энергия Гиббса поверхностного слоя выше, чем внутренних областей фазы. Эта избыточная энергия Гиббса ($G_{\text{пов}}$), отнесенная к единице поверхности, получила название *поверхностного натяжения* (σ):

$$\sigma = \frac{G_{\text{пов}}}{S},$$

где S — площадь поверхности фазы. Поверхностное натяжение выражается в Дж/м². Из сказанного ясно, что поверхностное натяжение тем выше, чем сильнее взаимодействия между молекулами или другими частицами, формирующими фазу. У твердых тел поверхностное натяжение должно быть, как правило, выше, чем у жидкостей. Некоторые примеры приведены в табл. 23.

В жидкостях и твердых телах поверхностное натяжение проявляется по-разному, поскольку жидкость в отличие от твердого тела может достаточно легко изменять свою поверхность. Ниже рассмотрены явления, связанные с поверхностным натяжением жидкостей.

Т а б л и ц а 23. Поверхностное натяжение некоторых веществ на границе с воздухом

Вещество	T, K	$\sigma \cdot 10^3, Дж/м^2$	Вещество	T, K	$\sigma \cdot 10^3, Дж/м^2$
He (ж)	3	0,22	H ₂ O (т)	270	120,0
N ₂ (ж)	80	8,27	Hg (ж)	298	473,5
C ₆ H ₁₂ (ж)	298	17,9	MgO (т)	298	740
C ₆ H ₆ (ж)	298	28,2	Al (т)	298	1909
HCOOH (ж)	298	36,6	Fe (т)	298	39599
H ₂ O (ж)	298	72,0	W (т)	298	6814

Прежде всего заметим, что в отсутствие каких-либо других воздействий жидкость стремится уменьшить свою поверхность, поскольку это приводит к уменьшению энергии Гиббса. Именно поэтому жидкость стремится принять форму сферической капли, так как из всех мыслимых фигур шар имеет наименьшую при заданном объеме поверхность. Такую же форму принимает пузырек газа в жидкости. Стремление жидкостей стянуть свою поверхность, сделать ее минимальной может рассматриваться как некоторая сила, действующая вдоль поверхности, и в связи с этим поверхностное натяжение можно определить как силу, стягивающую поверхность и отнесенную к единице длины.

С поверхностными явлениями тесно связано поведение жидкости на границе с твердым телом. Известно, что в некоторых случаях жидкость способна растекаться по поверхности твердого тела тонким слоем. Так ведет себя, например, вода на поверхности чисто вымытого стекла. В этом случае говорят, что жидкость смачивает твердое тело. В других случаях та же вода на поверхности стекла или фарфора, загрязненной жиром, собирается в капли и не смачивает поверхность. Очевидно, что явление смачивания обусловлено процессами взаимодействия на поверхности раздела жидкости и твердого тела между собой и с газовой фазой. При смачивании жидкость приобретает большую поверхность раздела как с твердым телом, так и с газовой фазой. В то же время она закрывает поверхность раздела твердое тело — газ. Если обозначить поверхностное натяжение на границе с газовой фазой для твердого тела и жидкости соответственно $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$, а избыточную поверхностную энергию на границе твердое тело — жидкость $\sigma_{тж}$, то изменение энергии Гиббса при растекании жидкости по поверхности твердого тела S составит

$$\Delta G = (\sigma_{жг} + \sigma_{тж} - \sigma_{тг}) S.$$

Очевидно, что смачивание должно иметь место, если выполняется неравенство

$$\sigma_{жг} + \sigma_{тж} - \sigma_{тг} < 0. \quad (17.1)$$

В противоположном случае смачивания не будет. Из этого неравенства следует, что одним из факторов, определяющих смачиваемость, является величина $\sigma_{тж}$, причем, чем ниже ее значение, тем

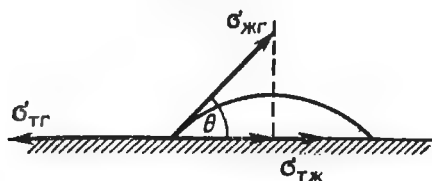


Рис. 83. Силы поверхностного натяжения, действующие на каплю, находящуюся на частично смачиваемой поверхности

благоприятнее условия для смачивания. В то же время величина $\sigma_{тж}$ тем ниже, чем сильнее взаимодействие между частицами, составляющими поверхности твердого тела и жидкости. Вода смачивает поверхность стекла, образованную силикатами, благодаря возникновению водородных связей с атомами О поверхности стекла. Стекло, покрытое

тончайшим слоем гидрофобных молекул жира, плохо взаимодействующих с водой, не смачивается.

Смачивание может быть ограниченным, т. е. капля растекается лишь до некоторого предела, при котором силы поверхностного натяжения на трех границах раздела фаз уравниваются друг друга (рис. 83):

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta, \quad (17.2)$$

где θ — краевой угол, образованный поверхностью твердого тела и касательной к поверхности капли в точке ее контакта с твердым телом.

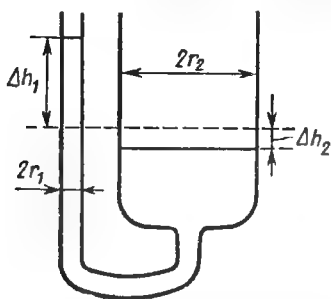


Рис. 84. Поднятие столба жидкости по узкому смачиваемому сосуду

Своеобразные явления, обусловленные смачиванием, возникают в сообщающихся сосудах. Если эти сосуды имеют разные диаметры, то переход жидкости из одного сосуда с другой сопровождается изменением поверхности раздела твердое тело (стенка сосуда) — жидкость и равным по величине, но противоположным по знаку изменением поверхности раздела твердое тело — газ (рис. 84). Если обозначить через Δh_1 изменение высоты столба жидкости в сосуде меньшего радиуса (r_1), а через Δh_2 — изменение высоты столба жидкости в сосуде большего радиуса (r_2), то, в силу сохранения общего объема жидкости,

$$\pi r_1^2 \Delta h_1 + \pi r_2^2 \Delta h_2 = 0,$$

а изменение поверхности раздела твердое тело — жидкость

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{тж}} &= 2\pi r_1 \Delta h_1 + 2\pi r_2 \Delta h_2 = 2\pi r_1 \Delta h_1 - 2\pi r_2 \Delta h_1 \frac{r_1^2}{r_2^2} = \\ &= 2\pi r_1 \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \Delta h_1. \end{aligned}$$

Наиболее выпукло описываемые явления проявляются, если сооб-
щающиеся сосуды имеют резко различающиеся радиусы $r_1 \ll r_2$.
В этом случае

$$\Delta S_{\text{тж}} \approx 2\pi r_1 \Delta h_1.$$

Следовательно, изменение энергии Гиббса в результате переме-
щения жидкости из одного сосуда в другой составит

$$\Delta G = \Delta S_{\text{тж}} \sigma_{\text{тж}} + \Delta S_{\text{тг}} \sigma_{\text{тг}} = \Delta S_{\text{тж}} (\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тг}}) = 2\pi r_1 \Delta h_1 (\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тг}}). \quad (17.3)$$

Поскольку при постоянных давлении и температуре самопроиз-
вольно протекает процесс с $\Delta G < 0$, в случае если

$$\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тг}} < 0, \quad (17.4)$$

Δh_1 положительно, т. е. жидкость будет самопроизвольно подни-
маться по узкому сосуду. Поскольку $\sigma_{\text{жг}} > 0$, выполнение неравенст-
ва (17.1) автоматически означает выполнение неравенства (17.4),
т. е. смачивающие жидкости будут подниматься в узком сосуде.
Этот подъем будет происходить до тех пор, пока сила, создаваемая
поверхностным натяжением, определяемая соотношениями (17.3)
и (1.26).

$$F = \frac{d\Delta G}{d\Delta h_1} = -2\pi r_1 (\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тг}})$$

не будет уравновешена гидростатическим давлением столба жид-
кости

$$\pi r_1^2 \Delta h_1 \rho g = 2\pi r_1 (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}),$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести. Следо-
вательно,

$$\Delta h_1 = \frac{2(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})}{r_1 \rho g}. \quad (17.5)$$

Вместе с (17.2) это приводит к соотношению

$$\Delta h_1 = \frac{2\sigma_{\text{жг}} \cos \theta}{r_1 \rho g}$$

и, если θ близко к 0 (хорошее смачивание), — к соотношению

$$\Delta h_1 = \frac{2\sigma_{\text{жг}}}{r_1 \rho g}.$$

При малых r_1 эта высота может быть велика, т. е. по узким капиллярам смачивающая жидкость может подниматься на значительную высоту. Так, например, в капилляре с $r_1 = 10^{-4}$ см вода может подняться на высоту 15 м. Капиллярное поднятие играет большую роль в природе: оно обеспечивает подъем глубинных вод в грунтах и почвах к корневым системам растений, а также подъем соков в стволах деревьев. Соотношение (17.5) одновременно дает возможность определить величину $\sigma_{жг}$ путем измерения высоты Δh_1 , на которую поднимается смачивающая жидкость в узком сосуде.

Все сказанное в равной мере относится и к несмачивающим жидкостям, но в этом случае $\Delta h_1 < 0$, т. е. уровень жидкости в узком сосуде ниже, чем в широком.

Еще одно важное физико-химическое явление, связанное с существованием избыточной поверхностной энергии,— это образование пересыщенных систем. При закипании жидкости образуются пузырьки (зародыши) газовой фазы в толще жидкости. Конденсация пара начинается с образования капель жидкости — зародышей жидкой фазы. Чтобы началось замерзание жидкости или выпадение твердого вещества из его насыщенного раствора, должны появиться кристаллы замерзающей жидкости или растворенного вещества — зародыши твердой фазы. Первоначальный размер зародышей новой фазы очень мал, следовательно, они имеют высокую по отношению к их объему поверхность и тем самым значительную избыточную поверхностную энергию. Это затрудняет их образование. Поэтому в определенных условиях пар может быть охлажден до температуры, существенно более низкой, чем температура конденсации, т. е. может образоваться *пересыщенный пар*. Аналогично, жидкость в ряде случаев может быть нагрета выше температуры кипения, т. е. может быть получена *перегретая жидкость*. Точно так же возможно охлаждение жидкости ниже температуры замерзания, т. е. образование *переохлажденной жидкости*. При охлаждении раствора твердого вещества, растворимость которого падает с уменьшением температуры, можно без выпадения осадка растворенного вещества понизить температуру ниже той, при которой раствор становится насыщенным, т. е. получить *пересыщенный раствор*.

Общей чертой пересыщенных систем является их неравновесность. Стоит тем или иным путем снять затруднения при образовании новой фазы, как немедленно начнется интенсивное ее образование. Например, если в перегретую жидкость бросить стеклянный капилляр, содержащий пузырьки воздуха, затруднения, связанные с образованием зародышей газовой фазы, исчезают, и жидкость бурно вскипает. Кристалл растворенного вещества (затравка), помещенный в пересыщенный раствор, приводит к интенсивной кристаллизации этого вещества.

Проведем количественное рассмотрение вопроса на примере перегрева жидкости. Кипение жидкости начинается при такой темпе-

ратуре, когда давление пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Давление насыщенного пара над плоской поверхностью определяется соотношением (12.42). При формировании сферического пузырька в толще жидкости при той же температуре изменение Гиббса при переходе dn молей жидкости в газовую фазу составит

$$dG_{\text{п}} = -G^* dn + (G^\circ + RT \ln p) dn + \sigma dS, \quad (17.6)$$

где p — равновесное давление пара над вогнутой поверхностью пузырька. Учитывая, что

$$dS = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$$

(r — радиус пузырька), а

$$dV_{\text{п}} = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr,$$

а также принимая во внимание, что $dV_{\text{п}} = Vdn$, (17.6) может быть записано в виде

$$dG_{\text{п}} = dn(-G^* + G^\circ + RT \ln p + 2V\sigma/r).$$

Равновесие между жидкостью и пузырьком пара наступит, если $dG_{\text{п}} = 0$. Отсюда с учетом (12.42) при равновесии

$$-RT \ln p^\circ + RT \ln p + 2V\sigma/r = 0,$$

откуда

$$p = p^\circ \exp(-2V\sigma/rRT). \quad (17.7)$$

Это уравнение, описывающее зависимость давления пара в пузырьке газа от радиуса пузырька, т. е. от кривизны поверхности, известно как *уравнение Кельвина*. Для давления пара над сферической каплей жидкости аналогичный вывод приводит к уравнению Кельвина в виде

$$p = p^\circ \exp(2V\sigma/rRT). \quad (17.8)$$

Из (17.7) следует, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью ниже, чем над плоской, и при температуре кипения оно будет ниже внешнего давления, т. е. закипание жидкости будет затруднено. Достигнуть равенства p и внешнего давления можно путем перегрева жидкости, поскольку, согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса (12.43), p° растет с увеличением температуры. Например, конденсация воды начинается тогда, когда давление пара превышает в 3—4 раза равновесное значение давления насыщенного пара над плоской поверхностью. При этом диаметр первых образующихся капель составляет 0,8—0,10 нм.

Совершенно аналогично конденсация пара над плоской поверхностью жидкости должна начаться при такой температуре, при которой p° , определяемое соотношением (12.42), становится равным давлению пара. Но при этой температуре, согласно (17.8), давлени-

пара над каплей выше p° и тем самым выше внешнего давления, т. е. образование капель жидкости затруднено. Необходимо понизить температуру ниже температуры конденсации, чтобы значение p , определяемое по (17.8), достигло значения внешнего давления за счет уменьшения p° . Переохлаждение очень чистой воды может достигать -40°C .

§ 17.2. Поверхностно-активные вещества

В поверхностном слое раствора концентрация растворенного вещества в общем случае отличается от концентрации в объеме раствора. В зависимости от природы растворенного вещества и растворителя она может быть ниже или выше, чем во внутренних областях раствора. В последнем случае вещества называют *поверхностно-активными* или *детергентами*. Ниже мы ограничимся рассмотрением веществ, проявляющих поверхностную активность в водных растворах.

Как отмечалось в § 8.4, растворимость в воде характерна для гидрофильных веществ, молекулы которых способны образовывать водородные связи с молекулами воды. К числу гидрофильных относятся также вещества, образующие при растворении ионы, поскольку последние интенсивно взаимодействуют с молекулами воды, ориентируя их в электрическом поле и способствуя тем самым формированию гидратных оболочек. Гидрофобные вещества, молекулы которых не содержат атомов, способных к образованию водородных связей, в воде растворимы очень слабо. Однако в случае достаточно сложных молекул или ионов возможно сосуществование в пределах одной частицы как гидрофильных, так и гидрофобных фрагментов. Примерами таких соединений являются мыла — соли щелочных металлов жирных кислот, например стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$. Так как связь карбоксильной группы с ионом натрия ионная, то растворение сопровождается образованием сольватированных аниона $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$ и катиона Na^+ , что способствует растворению стеарата. Еще лучше растворимы соли, образованные эфирами жирных спиртов и серной кислотой, например додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$. Нетрудно убедиться, что такие вещества, или точнее их анионы, обладают ярко выраженной поверхностной активностью. Действительно, их концентрирование в поверхностном слое позволяет им расположиться так, что внутри, в сторону водной фазы, они обращены гидрофильными анионными фрагментами, а наружу — объемистыми алифатическими радикалами, которые образуют гидрофобный поверхностный слой. Взаимодействия в этом слое имеют чисто ван-дер-ваальсову природу и поэтому существенно слабее, чем в случае поверхностного слоя, образованного молекулами воды и пронизанного сеткой из водородных связей. Следовательно, избыточная поверхностная энергия такого слоя из гидрофобных радикалов будет существенно ниже, чем

в случае поверхностного водного слоя. А это означает, что такие анионы будут самопроизвольно концентрироваться в поверхностном слое (рис. 85).

Наряду с описанными выше анионными детергентами известны и находят широкое применение катионные детергенты, соли четырехзамещенного аммония, имеющие большой алифатический радикал, например цетилтриметиламмоний бромид $C_{15}H_{13}N(CH_3)_3^+Br^-$.

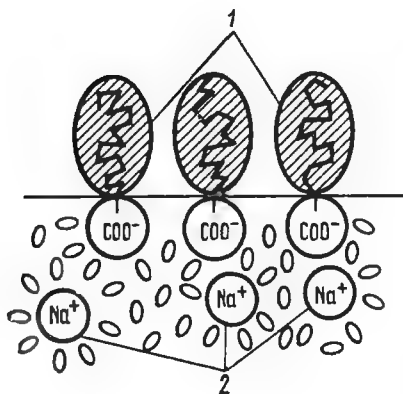


Рис. 85. Поверхностный слой раствора детергента:

1 — объемистые гидрофобные радикалы;
2 — ионная атмосфера, образованная ионами Na^+

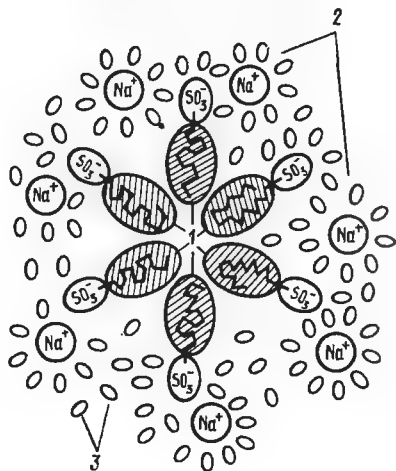


Рис. 86. Строение мицеллы, образованной из молекул детергента:

1, 2 — см. подпись к рис. 85; 3 — дипольные молекулы воды

При достаточно высоких концентрациях детергента его молекулы уже не могут разместиться в поверхностном слое и начинается образование микроагрегатов — *мицелл*, которые представляют собой сферические скопления молекул детергента, обращенных внутрь своими гидрофобными фрагментами, а наружу ионной (или в общем случае, гидрофильной) частью (рис. 86). Обладая гидрофобным внутренним объемом, мицеллы могут захватывать гидрофобные вещества, способствуя их «растворению» или, как более принято говорить в этом случае, их солюбилизации. В частности, мицеллы детергентов могут захватывать молекулы жира, на чем основаны их моющие свойства.

При пропускании воздуха (или другого газа) через раствор детергента и даже просто при встряхивании или перемешивании такого раствора он обволакивает пузырьки воздуха и образуется большое скопление таких пузырьков, окруженных тонким слоем раствора, — пена. Избыточная энергия на поверхности таких пузырьков невелика, и пены, полученные с помощью детергентов,

могут быть довольно устойчивыми. Сильно развитая гидрофобная поверхность пен, так же как и поверхность мицеллы, может захватывать гидрофобные загрязнения, и пены обладают эффективным моющим действием.

Поверхностно-активными являются такие исключительно важные биологические вещества, как фосфолипиды. Для важнейших фосфолипидов характерно наличие гидрофильного фрагмента, содержащего одновременно положительный и отрицательный заряды (цвиттер-ион) в сочетании с большими гидрофобными фрагментами. Важнейшим представителем фосфолипидов является лецитин. Он построен аналогично упоминавшимся в § 8.4 жирам, но вместо одного из гидрофобных радикалов он имеет остаток фосфорилхолина. Если в роли гидрофобных фрагментов выступают остатки стеариновой

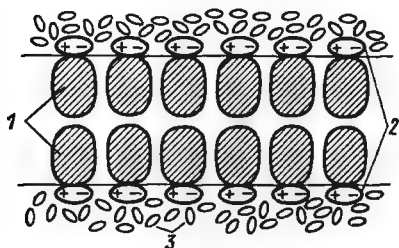
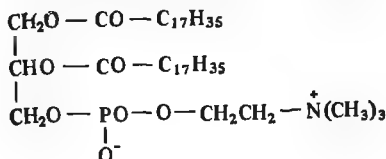


Рис. 87. Строение фосфолипидной мембраны:

1 — гидрофобная область; 2 — гидрофильные цвиттер-ионные фрагменты; 3 — дипольные молекулы растворителя

кислоты, то формула лецитина запишется в виде



Лецитин и другие фосфолипиды в водной фазе образуют двойной слой из обращенных наружу фосфорилхолиновых или других аналогично построенных фрагментов и направленных друг к другу гидрофобных областей (рис. 87). Такой слой получил название фосфолипидной мембраны. Фосфолипидные мембраны являются важнейшим структурным элементом живой материи — они отделяют содержимое клетки от окружающей водной фазы, ядро от цитоплазмы, создают многочисленные внутриклеточные перегородки.

§ 17.3. Адсорбция

Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной энергией Гиббса. Однако твердые тела в отличие от жидкостей не могут изменять площадь поверхности путем самопроизвольного изменения формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или жидким раствором, проявляется глав-

ным образом в способности к удерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Последнее возможно, если молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя. Это явление, заключающееся в образовании поверхностного слоя с повышенной концентрацией газа или растворенного вещества на границе раздела с твердым телом, получило название *адсорбции*. Твердое тело в этом случае называют *адсорбентом*, а концентрирующееся на поверхности вещество — *адсорбатом*.

Адсорбция может осуществляться в результате взаимодействий различной природы. В частности, между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента всегда действуют ван-дер-ваальсовы силы, имеющие универсальный характер (см. § 7.1). Они приводят к тому, что все газы адсорбируются на поверхности твердых тел, если температура не слишком высока. Адсорбция за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий называется *физической адсорбцией*.

У сплошных не слишком малых частиц твердого тела, как кристаллических, так и аморфных, доля поверхностного слоя невелика. Однако она может быть увеличена на несколько порядков, если твердое тело имеет пористую структуру. Такими телами являются, например, активированный уголь и силикагель. Первый получается путем сжигания древесины при малом доступе воздуха. При этом основная масса древесины обугливается. Однако часть материала сгорает и улетучивается, оставляя многочисленные поры. Силикагель получается обезвоживанием геля кремниевой кислоты. Как уже указывалось в § 8.5, гель представляет собой сетку, образованную полимерными молекулами, в данном случае молекулами кремниевой кислоты, с захваченными в большом количестве молекулами воды. У таких материалов поверхность может достигать сотен квадратных метров на грамм адсорбента, и это делает возможным адсорбцию значительного количества газа или растворенного вещества.

Количественной характеристикой адсорбции является число молей адсорбированного вещества, приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента. Эта величина, в дальнейшем обозначаемая символом Γ , является функцией внешних условий (в первую очередь, температуры) и зависит от концентрации адсорбата c . Зависимость $\Gamma(c)$ при заданной температуре называется *изотермой адсорбции*.

Простейшим уравнением для изотермы адсорбции является *уравнение Ленгмюра*. Оно выводится в предположении, что на поверхности имеется определенное число центров, каждый из которых способен независимо от остальных центров связать одну частицу адсорбата. Процесс рассматривается как полностью обратимый и представляет собой своего рода реакцию между молекулами адсорбата и центрами адсорбции, уравновешенную обратным процессом — освобождения молекул адсорбата — *десорбцией*. Его мож-

но охарактеризовать константой равновесия K , определяемой как константа диссоциации комплекса адсорбент — адсорбат:

$$K = \frac{Ac}{\Gamma},$$

где A — поверхностная концентрация незанятых центров.

Суммарное число свободных и занятых центров есть величина постоянная, равная предельно возможной величине адсорбции Γ_{∞} , т. е.

$$A + \Gamma = \Gamma_{\infty}.$$

Отсюда легко получается выражение для зависимости Γ от c в виде

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + K/c}. \quad (17.9)$$

Константа K имеет размерность концентрации. В случае адсорбции газа вместо концентрации можно ввести пропорциональное ей давление газа и преобразовать (17.9) к виду

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + K/p}. \quad (17.10)$$

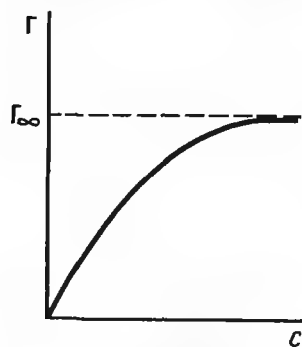


Рис. 88. Изотерма адсорбции Ленгмюра

В этом случае константа K имеет размерность давления. Видно, что зависимость адсорбции от концентрации адсорбата носит гиперболический характер. Кривая этой зависимости представлена на рис. 88. По мере увеличения концентрации адсорбата адсорбция, согласно уравнению Ленгмюра, стремится к постоянному предельному значению Γ_{∞} . Константа K , как видно из (17.9) и

(17.10), численно равна той концентрации адсорбата, при которой адсорбция достигает половины от предельного значения. Если $K \ll c$, то адсорбция близка к предельной и практически не зависит от концентрации. Если $K \gg c$, то зависимость принимает вид

$$\Gamma = (\Gamma_{\infty}/K)c,$$

т. е. адсорбция становится линейной функцией концентрации.

Допущение о независимости адсорбции в каждом отдельном центре на поверхности, равно как и допущение, что на каждом центре адсорбируется всего одна молекула, являются приближенными. Поэтому и уравнение Ленгмюра следует рассматривать как приближенное. В более строгих подходах необходимо учитывать взаимодействие между адсорбированными частицами, а также неоднородность поверхности, т. е. различие адсорбционных центров по теплоте адсорбции.

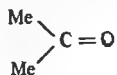
При повышенных давлениях, приближающихся к давлению насыщенных паров адсорбата, поверхность не только покрывается полностью слоем физически адсорбированных частиц, но и на этом первом слое происходит дальнейшая адсорбция с образованием второго, третьего и т. д. слоев. Адсорбция с образованием нескольких молекулярных слоев адсорбата на поверхности адсорбента называется *полимолекулярной*. Частицы первого слоя связаны с поверхностью, как правило, более прочно, чем частицы последующих слоев, образование которых напоминает конденсацию адсорбируемого вещества. Поэтому при полимолекулярной адсорбции свойства адсорбированного вещества в некоторых отношениях подобны свойствам жидкости. В частности, в таких адсорбционных слоях способны растворяться другие вещества, присутствующие в газовой фазе наряду с адсорбатом.

Физическая адсорбция сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), поскольку адсорбат переходит в более высоко упорядоченное состояние. Поэтому адсорбция, как самопроизвольный процесс ($\Delta G < 0$), всегда связана с уменьшением энтальпии ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$), т. е. является экзотермическим процессом. В соответствии с уравнением Вант-Гоффа (14.25) адсорбция убывает с ростом температуры.

По ряду основных признаков физическая адсорбция имеет определенное сходство с конденсацией газов (паров): обратимость и сравнительно большая скорость достижения равновесия, близкие энтальпии процессов. Это объясняется общностью природы межмолекулярных взаимодействий, приводящих к конденсации и к физической адсорбции — в обоих случаях главную роль играют нековалентные по природе силы Ван-дер-Ваальса и в некоторых случаях — водородные связи. Природа этих сил определяет еще одну очень важную особенность физической адсорбции — неспецифичность. Один и тот же газ практически одинаково адсорбируется на поверхности различных веществ, при этом он практически никак не влияет на структуру поверхностного слоя твердого адсорбента, а сами молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и десорбируются неизменными.

Наряду с рассмотренными выше силами в адсорбции большую роль могут играть и силы химического средства, под действием которых между молекулами адсорбата и поверхностью образуются химические связи. Такой процесс называется *химической адсорбцией* или *хемосорбцией*. Он аналогичен химической реакции и поэтому характеризуется высокой специфичностью (избирательностью), т. е. для определенного адсорбата количество хемосорбированного вещества очень чувствительно к химической природе адсорбента (хемосорбента). Например, оксид углерода СО удерживается на поверхности меди и платины сравнительно слабо, о чем можно судить по незначительному сдвигу частоты колебаний молекулы СО в инфракрасном спектре поглощения. В случае ни-

келя и палладия, наоборот, наблюдается весьма существенный сдвиг частоты колебаний, свидетельствующий об образовании более прочных поверхностных соединений типа



(Me — атом металла).

Так же как и для химических реакций, теплоты химической адсорбции могут быть весьма значительными — намного больше теплот конденсации. Еще одним принципиальным отличием химической адсорбции от физической является то, что в результате образования более прочных связей хемосорбированное вещество с трудом удаляется с поверхности адсорбента, причем десорбция может сопровождаться химическими превращениями. Так, например, при адсорбции кислорода на поверхности угля образуется настолько прочная связь, что при десорбции в газовую фазу выделяются оксиды углерода CO и CO₂. Во многих случаях на поверхности адсорбента могут одновременно находиться физически и химически адсорбированные молекулы газа (например, при адсорбции CO₂ на Al₂O₃).

Хемосорбция играет очень важную роль при протекании гетерогенных реакций (см. § 11.2), которые, как правило, имеют сложный (многостадийный) механизм, обязательно включающий хемосорбционные процессы. Так, рассмотренное в качестве примера в § 11.2 образование CaCO₃ начинается с хемосорбции CO₂ на CaO; в другом примере для синтеза аммиака необходима хемосорбция азота и водорода на поверхности катализатора, с которой после химических превращений десорбируется аммиак.

§ 17.4. Дисперсные системы. Коллоидные растворы

Широкое распространение в природе и важное значение в практической деятельности человека имеют *дисперсные системы*, которые представляют собой скопление большого числа мелких частиц одной фазы (*дисперсной фазы*), находящихся в окружении другой фазы (*дисперсионной среды*). Поведение дисперсных систем во многом определяется поверхностью раздела фаз. Влияние этой поверхности тем сильнее, чем больше ее площадь, т. е. чем тоньше измельчена (диспергирована) дисперсная фаза. Особенно важна роль поверхности раздела у высокодисперсных систем с размером частиц до 100 нм. Такие системы называют *коллоидными*.

Как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Из девяти мыслимых комбинаций агрегатных состояний двух фаз реализуется восемь комбинаций. Комбинация двух газов не может образовать

дисперсную систему, поскольку два любых газа, будучи приведены в контакт, самопроизвольно смешиваются (см. § 8.4).

Газ может выступать в качестве дисперсной фазы, если дисперсионной средой является жидкость или твердое тело. Дисперсные системы, представляющие собой скопление мелких пузырьков газа, разделенных друг с другом пленкой жидкости, называются газовыми эмульсиями или пенами. Как уже указывалось в § 17.2, пены могут быть получены, если использовать в качестве дисперсионной среды растворы поверхностно-активных веществ. В качестве дисперсной фазы в сочетании с твердой дисперсионной средой газ выступает в высушенных мелкопористых твердых телах, таких, как описанные в § 17.3 активированный уголь или силикагель.

Жидкость, диспергированная в газовой фазе, образует туман. Дисперсную систему, представляющую собой жидкость, диспергированную в другой не смешивающейся с ней жидкости, называют *эмульсией*. Например, гидрофобные масла могут быть диспергированы в водном растворе. Такой эмульсией, в частности, является молоко. В виде эмульсий изготавливаются многие лекарственные и косметические препараты. Наконец, влажные пористые тела представляют собой жидкость, диспергированную в твердом теле. Примером природной дисперсной системы такого рода являются почвы.

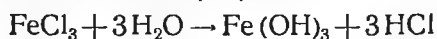
Дисперсная система, образованная мельчайшими частицами твердого тела в воздухе или другом газе, называется *аэрозолем*. Им, в частности, является дым, образующийся при сжигании сырого дерева и многих синтетических полимерных органических материалов. Диспергирование твердого тела в жидкости приводит к образованию *суспензии*. Если при этом измельчение твердой фазы достигает уровня коллоидных частиц, то суспензию называют *коллоидным раствором (золем)*. Дисперсные системы, содержащие две (или большее число) твердые фазы, образуются при затвердевании многих расплавов. Если компоненты расплава не способны образовать твердый раствор, то при охлаждении они кристаллизуются в виде не зависящих друг от друга мелких частиц этих компонентов. Таковыми системами являются многие металлические сплавы и ряд минералов.

Дисперсные системы, в том числе коллоидные растворы, могут быть получены двумя альтернативными путями — измельчением крупных частиц дисперсной фазы или образованием этой фазы из молекул, изначально находившихся в гомогенной системе, при соответствующем изменении ее состояния или состава (конденсационные методы).

Измельчение проводится механически, путем вращения с большой скоростью ножа в замкнутом объеме, содержащем измельчаемые частицы, подобно тому, как это делается в электрической кофемолке, либо путем раздавливания частиц между двумя механически прочными поверхностями (ступка с пестиком, жернова). Для тонкого измельчения широко используются ультразвуковые мель-

ницы, в которых измельчаемые частицы подвергаются действию ультразвука.

Конденсационные методы основаны на образовании пересыщенных систем. Например, влажный воздух охлаждается до температуры, при которой парциальное давление паров воды выше давления насыщенного пара при этой температуре (см. § 12.6). При этом может начаться конденсация паров воды с образованием тумана. Другой вариант конденсационных методов — образование новой фазы путем химического превращения. Например, концентрированная соляная кислота в атмосфере, содержащей аммиак, дымит, поскольку выходящий из раствора в газовую фазу HCl реагирует с аммиаком с образованием мелких частиц твердого хлорида аммония NH_4Cl . Добавление к кипящей воды нескольких капель концентрированного раствора FeCl_3 приводит к образованию нерастворимого гидроксида железа (III)



молекулы которого объединяются в коллоидные частицы, т. е. образуется коллоидный раствор. Аналогично, добавляя восстановитель к раствору соли золота AuCl_3 , можно получить золь металлического золота.

Если дисперсионной средой является жидкость или газ, то частицы дисперсной фазы могут перемещаться относительно среды. В то же время плотности фаз, образующих дисперсную систему, как правило, не совпадают. Это очевидно, если одной из фаз является газ (туманы, аэрозоли, пены). Достаточно существенно отличаются плотности составляющих фаз в эмульсиях и суспензиях. Под действием силы тяжести должно происходить направленное перемещение менее плотной фазы вверх (всплывание), а более плотной — вниз (оседание или *седиментация*). Капли тумана или частицы аэрозоля стремятся под действием силы тяжести осесть, пузырьки газа в пенах — всплыть над дисперсной фазой и уйти в находящийся над ней свободный от жидкости объем. Эмульсии имеют тенденцию к разделению на два слоя — верхний, образованный жидкостью с меньшей плотностью, и нижний, содержащий жидкость с большей плотностью. Твердые частицы, образующие суспензию, оседают на дно, если их плотность выше, чем плотность жидкости, образующей дисперсионную среду, или всплывают — в противоположном случае. Способность дисперсных систем противостоять такому механическому расслаиванию называют *кинетической устойчивостью дисперсных систем*.

Направленному взаимному перемещению частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды прежде всего противостоит хаотическое тепловое движение частиц — броуновское движение. Чем мельче частицы, тем более они подвержены воздействию теплового движения. Поэтому кинетическая устойчивость дисперсной системы при прочих равных условиях тем выше, чем меньше размеры частиц

дисперсной фазы. Особенно велика при благоприятных условиях кинетическая устойчивость коллоидных растворов. Сохранению, а в ряде случаев даже восстановлению эмульсий и суспензий способствует приведение в движение одних слоев дисперсионной среды относительно других путем перемешивания или встряхивания.

Перемещаясь относительно дисперсионной среды, частицы дисперсной фазы встречаются друг с другом и могут при этом объединяться в частицы более крупного размера. Такое объединение, как правило, выгодно, так как приводит к уменьшению поверхности раздела фаз и тем самым к уменьшению избыточной поверхности энергии Гиббса. Слипание частиц называют *агрегацией*. Этот процесс способствует расслоению дисперсной системы, так как укрупнение частиц дисперсной фазы приводит к уменьшению кинетической устойчивости. Способность системы противостоять объединению частиц дисперсной фазы называют *агрегативной устойчивостью дисперсной системы*. Агрегацию частиц коллоидного раствора, приводящую к потере кинетической устойчивости и осаждению дисперсной фазы, называют *коагуляцией*.

Если две частицы дисперсионной фазы сблизить на достаточно короткое расстояние, то далее они будут удерживаться друг около друга силами ван-дер-ваальсова притяжения, которые весьма существенны для частиц большого размера. Это должно привести к их слипанию в случае твердой дисперсной фазы или к слиянию — в случае жидкой и газообразной. Если бы это происходило при каждой встрече частиц, то расслаивание эмульсий и коагуляция суспензий происходили бы за очень короткое время. Однако это случается далеко не всегда в силу наличия у частиц дисперсной фазы электрического заряда. Например, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляет основные свойства и присоединяет протоны, в результате чего коллоидная частица $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приобретает положительный заряд. Частицы коллоидного золота адсорбируют на своей поверхности многие анионы и заряжаются отрицательно. Заряд на поверхности коллоидных частиц скомпенсирован ионами противоположного знака (противоионами), которые под действием электростатического поля этих частиц концентрируются вблизи поверхности, образуя ионную атмосферу (см. § 13.2). Заряженную поверхность вместе с примыкающей к ней ионной атмосферой называют *двойным электрическим слоем*. Поскольку все одинаковые по своей химической природе коллоидные частицы имеют одноименный заряд, между их ионными атмосферами действуют силы электростатического отталкивания. Это препятствует их сближению до расстояний, на которых ван-дер-ваальсово притяжение пересиливает электростатическое отталкивание и создаются условия, благоприятные для слипания частиц.

Внешняя часть двойного электрического слоя образована находящимися в растворе подвижными противоионами и имеет размытый (диффузный) характер. Толщина диффузной зоны, т. е. примы-

кающей к частице области, в которой достаточно сильно электростатическое поле, создаваемое зарядом поверхности частицы, и поэтому имеется достаточно отчетливое преобладание ионов одного знака над ионами противоположного знака, зависит от ионной силы раствора. Чем выше общая концентрация ионов, а следовательно, и ионная сила, тем в большей степени эти ионы экранируют раствор от электростатического поля поверхности, и поэтому тем меньше толщина ионной атмосферы вокруг коллоидной частицы. При высокой ионной силе ионные атмосферы вокруг коллоидных частиц могут сжаться до таких размеров, что уже не будут препятствовать сближению частиц до расстояний, благоприятствующих их слипанию, т. е. коллоидный раствор может оказаться агрегативно неустойчивым. Коагуляцию, возникающую при увеличении ионной силы дисперсионной среды, т. е. при добавлении высоких концентраций солей, часто называют *высаливанием*.

В ряде аспектов с коллоидными растворами сходны истинные растворы высокомолекулярных соединений. Молекулы полимеров имеют размеры того же порядка, что и коллоидные частицы, и при достаточно большой силе, действующей на частицы (центробежная сила в центрифугах, см. § 18.3), могут оказаться кинетически неустойчивыми и оседать из раствора. В силу больших размеров таких молекул они имеют тенденцию к слипанию под действием ван-дер-ваальсова притяжения, и этому слипанию противодействует наличие у них электрического заряда и возникающего вследствие этого отталкивания одноименно заряженных ионных атмосфер. Сжатие ионных атмосфер путем увеличения ионной силы раствора может привести к осаждению полимера из раствора. Это явление широко используется для осаждения полимеров. Например, многие белки удается перевести из раствора в осадок созданием достаточно высокой концентрации сульфата аммония. Благодаря этим и некоторым другим чертам сходства растворы высокомолекулярных соединений часто рассматривают как особую форму коллоидных растворов и называют *лиофильными коллоидами*. Истинно коллоидные растворы в этом случае называют *лиофобными коллоидами*.

ГЛАВА 18

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

В жидких растворах и газовых смесях частицы вещества (молекулы и ионы) обладают подвижностью, т. е. способны перемещаться относительно друг друга в результате теплового движения, а также под действием приложенных внешних сил — электрического, гравитационного или центробежного поля.

В гомогенном растворе, находящемся в равновесном состоянии при отсутствии внешних полей, т. е. в условиях постоянства концентраций всех компонентов в пределах рассматриваемой фазы, перемещение частиц не приводит к изменению их концентраций ни в каком макроскопическом объеме фазы. Если, однако, в системе создана неравновесность по концентрациям (как это, например, описано в § 12.1 для растворения хлорида калия в воде), то возникает направленное перемещение растворенного вещества из области с более высокой в область с более низкой концентрацией. Этот процесс называется *диффузией*. Он продолжается до тех пор, пока не произойдет полное выравнивание концентрации в пределах фазы, т. е. пока не будет достигнуто равновесное состояние.

В электрическом поле в растворах электролитов возникает направленное перемещение ионов — *электрофорез*. Это перемещение обуславливает электрическую проводимость растворов электролитов.

В гравитационном и центробежном полях возникает направленное перемещение тяжелых частиц относительно легких по направлению действия поля — процесс *седиментации*.

Все перечисленные явления — диффузия, электрофорез, седиментация — объединяются общим понятием *процессы переноса вещества*. Помимо этого в химических системах приходится иметь дело с другими процессами переноса. Перенос энергии теплового движения из области с более высокой в область с более низкой температурой — теплопроводность, или, в более широком смысле, теплопередача — приводит к выравниванию температуры в системе. При механическом воздействии на некоторый слой жидкости или газа, например при действии лопасти вращающейся мешалки, молекулам слоя сообщается дополнительный импульс, приводящий слой в движение. Этот импульс частично переносится к молекулам прилегающих слоев, увлекая их вслед за начавшим перемещаться слоем. Перенос импульса к молекулам жидкости или газа в направлении, перпендикулярном направлению перемещения, обуславливает наличие у них вязкости (см. § 8.2).

Теплопередача и вязкость могут играть весьма существенную роль при проведении некоторых химических процессов. Так, если реакция сопровождается значительным выделением теплоты, а теплопередача от реактора в окружающую среду проходит недостаточно интенсивно, может начаться сильный разогрев реакционной смеси, что, в свою очередь, приведет к дальнейшему ускорению реакции, и в итоге химический процесс может принять взрывной характер. Вязкость среды определяет необходимую интенсивность перемешивания, которое приходится применять при проведении химических реакций в гетерогенных системах.

Особенно важное значение для химии имеют процессы переноса вещества. В первую очередь это обусловлено их применением при

выделении чистых веществ из смесей, которое необходимо как при получении новых веществ, так и при анализе смесей, образующихся в результате химического превращения.

§ 18.1. Диффузия

Диффузия является самопроизвольным процессом, происходящим в результате хаотического теплового движения молекул или ионов растворенного вещества, перемещающихся между оптимальными положениями среди молекул растворителя. Никакого преимущественного направления перемещения для отдельно взятой частицы растворенного вещества в отсутствие какого-либо внешнего поля не существует — она с равной вероятностью может перемещаться в любом направлении. Однако число частиц в некотором объеме раствора, перемещающихся в определенном направлении, равно произведению вероятности перемещения в этом направлении на общее число частиц в рассматриваемом объеме. Поэтому, если рассматривать два соприкасающихся объема раствора с разными концентрациями растворенного вещества $c_1 < c_2$, то число частиц, которое перейдет за некоторое время из первого объема во второй, будет меньше, чем число частиц, которое переместится в противоположном направлении. В итоге произойдет перенос определенного количества растворенного вещества из второго объема в первый, т. е. в направлении убывания концентрации. Этот процесс получил название диффузии.

Направленный перенос вещества принято количественно характеризовать величиной *потока вещества* J , которая показывает, сколько молей вещества пересекло за единицу времени единицу поверхности, расположенной перпендикулярно направлению перемещения. Неравномерность распределения растворенного вещества, которая и обуславливает процесс диффузии, характеризуется величиной *градиента концентрации* — производной dc/dx , где x — координата в направлении перемещения. Согласно первому закону Фика для диффузии поток диффузии пропорционален градиенту концентрации:

$$J = -D(dc/dx), \quad (18.1)$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии, а знак минус означает, что поток направлен навстречу градиенту концентрации. Так как в системе СИ поток, по определению, измеряется в $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а градиент концентрации в $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{м}^{-1}$, то единицей измерения коэффициента диффузии в системе СИ является $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Поток вещества в результате диффузии, как и при других процессах переноса вещества, может быть определен как произведение концентрации на скорость направленного перемещения вещества:

$$J = c \cdot v. \quad (18.2)$$

Действительно, рассмотрим поток частиц, движущихся со средней скоростью v перпендикулярно квадрату со сторонами, равными единице, т. е. с площадью также равной единице (рис. 89). За единицу времени этот квадрат пересекут все частицы, находившиеся на расстоянии не более чем v от него, т. е. все частицы, находившиеся в пределах прямоугольного параллелепипеда со сторонами $1, 1, v$. Следовательно, его объем v , а количество перемещающегося вещества в этом объеме равно cv . Это и есть, по определению, величина потока вещества.

Если представить себе диффузию как упорядоченное движение частиц растворенного вещества, то они должны испытывать сопротивление вязкого растворителя, сила сопротивления которого, согласно (8.3), равна fv , где f — коэффициент поступательного трения.

При таком рассмотрении, однако, нужно ввести и представление о движущей силе процесса диффузии. Согласно (1.26) такая сила должна быть градиентом некоторого потенциала. Очевидно, что в рассматриваемом случае роль такого потенциала выполняет химический потенциал растворенного вещества, так как именно разность химических потенциалов является движущим фактором переноса вещества. Учитывая, что в формуле (13.8), выражающей зависимость химического потенциала компонента раствора от концентрации, величина μ^0 не зависит от состава раствора, можно записать

$$d\mu/dx = RT(d \ln c/dx)$$

или в расчете на одну частицу

$$(1/N_A)(d\mu/dx) = kT(d \ln c/dx) = (kT/c)(dc/dx).$$

Согласно (1.26), (13.8), (18.1) и (18.2)

$$J = -D(dc/dx) = cv = c(F/f) = -(c/f)(d\mu/dx) = -(c/f)(kT/c)(dc/dx)$$

и, следовательно,

$$Df = kT. \quad (18.3)$$

Это соотношение, связывающее между собой коэффициент диффузии и коэффициент поступательного трения, известно как *соотношение Эйнштейна*.

В сочетании с законом Стокса (8.4) это позволяет оценить величину коэффициента диффузии из размера частиц растворенного вещества, полагая, что форма частиц не сильно отличается от сферической:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (18.4)$$

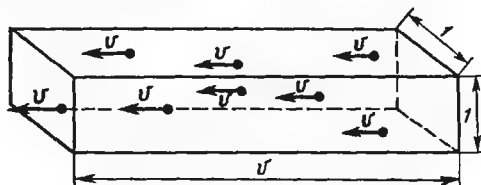


Рис. 89. К определению понятия потока

§ 18.2. Электрическая проводимость растворов электролитов. Электрофорез

Если приложить постоянное электрическое поле к раствору электролита, то положительно заряженные ионы — катионы — начинают перемещаться в направлении отрицательно заряженного катода, а отрицательно заряженные ионы — анионы — в сторону положительно заряженного анода. Возникает перенос ионов — электрофорез. Одновременно возникает направленный перенос электрического заряда, т. е. электрический ток. Поэтому растворы электролитов являются проводниками электрического тока. В отличие от металлов, у которых проводимость обусловлена перемещением электронов, в растворах электролитов переносчиками электрического заряда являются ионы.

В поле с напряженностью $\mathcal{E}$ на ион, несущий z единиц элементарного заряда, т. е. имеющий заряд ze , действует сила $ze\mathcal{E}$. Эта сила должна вызывать ускоренное движение ионов. Однако в результате того, что ионы испытывают сопротивление своему движению, пропорциональное скорости их перемещения v , за ничтожно маленький промежуток времени силы уравновешивают друг друга. В соответствии с (8.3) можно записать, что

$$ze\mathcal{E} = fv. \quad (18.5)$$

Из этого равенства следует, что скорость движения ионов в растворе пропорциональна напряженности электрического поля. Отношение скорости движения ионов к напряженности поля в рассматриваемом приближении не зависит от последней и называется *подвижностью* иона. Из (18.5) следует, что подвижность иона

$$u = ze/f. \quad (18.6)$$

Используя соотношения (18.3) и (18.4), можно связать подвижность с коэффициентом диффузии и с вязкостью.

Согласно (18.2) поток ионов определенного (i -го) типа составляет

$$J_i = c_i v_i = c_i u_i \mathcal{E}. \quad (18.7)$$

Для упрощения будем считать, что удельное сопротивление раствора электролита постоянно во всем его объеме. В этом случае напряженность поля $\mathcal{E}$, которая, согласно (1.26), является градиентом электрического потенциала поля, может быть выражена как U/l , где U — напряжение (разность потенциалов), приложенное к электродам, l — расстояние между электродами.

Поток ионов создает поток электрического заряда. Эта величина представляет собой количество электричества, проходящее в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной направлению перемещения зарядов (сечение проводника), т. е. силу тока, приходящуюся на единицу сечения проводника (*плотность тока* j).

Плотность тока, возникающего в результате перемещения ионов i -го типа, получается умножением потока J_i на число единиц заряда данного иона z_i и на количество электричества, соответствующего 1 моль единиц электрического заряда, т. е. на число Фарадея F . Общая плотность тока получается суммированием по всем типам ионов

$$j = \sum_i z_i c_i u_i F \mathcal{E} = F(U/l) \sum z_i c_i u_i. \quad (18.8)$$

В простейшем случае, когда в растворе имеется один тип катионов и один тип анионов, обозначая величины, относящиеся к катионам, верхним индексом «+», а к анионам — верхним индексом «-», можно записать

$$j = F(z^+ c^+ u^+ + z^- c^- u^-)(U/l). \quad (18.9)$$

Если записать плотность тока, как отношение силы тока I к площади поперечного сечения проводника S , воспользоваться законом Ома $U = IR$, где R — сопротивление, и выразить последнее через удельную электропроводность κ с помощью соотношения $R = (1/\kappa)(l/S)$, то нетрудно привести равенство (18.8) к виду

$$\kappa = F \sum_i z_i c_i u_i, \quad (18.10)$$

а (18.9) к виду

$$\kappa = F(z^+ c^+ u^+ + z^- c^- u^-). \quad (18.11)$$

Поскольку в силу электронейтральности раствора произведения $c^+ z^+$ и $c^- z^-$ равны, обозначая их через c_s (эквивалентная концентрация электролита), получаем (18.11) в виде

$$\kappa = F(u^+ + u^-) c_s. \quad (18.12)$$

Обычно это выражение пишется в несколько преобразованном виде. Вместе удельной электрической проводимости в физической химии растворов электролитов используют *эквивалентную электрическую проводимость*, представляющую собой отношение удельной электрической проводимости к числу эквивалентов электролита в единице объема: $\lambda = \kappa/c_s$. Вместо подвижностей пользуются величинами *ионных электрических проводимостей*, которые получаются умножением подвижности ионов на число Фарадея:

$$\lambda^+ = u^+ F; \quad \lambda^- = u^- F.$$

В этих обозначениях (18.12) запишется в виде

$$\lambda = \lambda^+ + \lambda^-. \quad (18.13)$$

Наконец, следует принять во внимание, что между ионами действуют силы электростатического притяжения и отталкивания, кото-

рые оказывают определенное влияние на скорость их движения в электрическом поле и тем самым на величины подвижностей. Поэтому в качестве некоторой константы, характеризующей ион, принимают так называемую *предельную ионную электрическую проводимость*, величину, экстраполированную к нулевой концентрации, или, что то же самое, к бесконечному разведению. Эти величины, равно как и соответствующую бесконечному разведению эквивалентную электрическую проводимость, обозначают индексом « ∞ ». Для предельных величин (18.13) принимает вид

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}. \quad (18.14)$$

Это уравнение известно как *закон Кольрауша*. Значения проводимости некоторых ионов приведены в табл. 23.

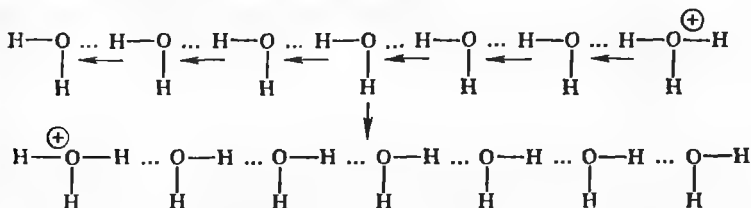
Таблица 23. Предельные электрические проводимости ионов в водном растворе при 25 °С, м²·Ом⁻¹·моль⁻¹

Катионы	$\lambda_{\infty}^{+} \cdot 10^3$	Анионы	$\lambda_{\infty}^{-} \cdot 10^3$
H ₃ O ⁺	34,9	OH ⁻	19,76
Li ⁺	3,86	Cl ⁻	7,64
Na ⁺	5,0	NO ₃ ⁻	7,1
K ⁺	7,3	SO ₄ ²⁻	8,0
Mg ²⁺	5,3	[Fe(CN) ₆] ³⁻	9,9
Al ³⁺	6,3	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	11,6

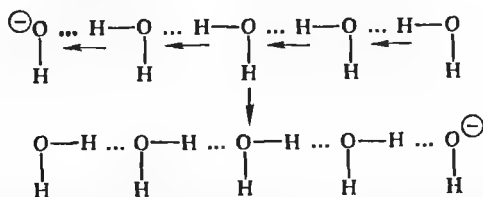
Из приведенных в таблице данных можно усмотреть несколько закономерностей. Во-первых, ионная проводимость растет в пределах одной группы периодической системы элементов с ростом атомного номера, как это видно из данных для катионов щелочных металлов. Это, казалось бы, находится в противоречии с формулой (18.6), согласно которой подвижность обратно пропорциональна коэффициенту поступательного трения иона, который, в свою очередь, в соответствии с законом Стокса растет с ростом размера иона. Сравнение расположенных в одном периоде и имеющих приблизительно одинаковый размер ионов Na⁺, Mg²⁺ и Al³⁺ показывает, что практически не наблюдается роста ионной проводимости, а тем самым и подвижности с увеличением заряда иона, опять-таки в кажущемся противоречии с формулой (18.6). Оба эти факта объясняются тем, что в электрическом поле в растворах электролитов перемещается не свободный ион, а ион с плотно связанной с ним сольватной оболочкой. В силу меньшего размера ион Li⁺ сильнее притягивает диполи воды и в итоге имеет большую сольватную оболочку, чем ион Na⁺, а последний, в свою очередь, имеет большую сольватную оболочку, чем ион калия. Этим же объясняется малое отличие в подвижности ионов Na⁺, Mg²⁺ и Al³⁺. С увеличением заряда, естественно, резко возрастает сольватная оболочка и тем са-

мым размер перемещающейся частицы. Это увеличение размера почти полностью компенсирует эффект увеличения заряда.

Обращает также внимание аномально высокая подвижность гидроксид-ионов и ионов гидроксония. Это объясняется особым, так называемым эстафетным механизмом перемещения этих ионов. В цепочке, построенной из молекул воды, заряд может перейти от одного конца цепочки к другому в результате сравнительно небольшого перемещения протонов, образующих водородные связи между молекулами воды, например



Из приведенной схемы видно, что перемещение электрического заряда происходит без перемещения атомов кислорода и без существенных перемещений атомов водорода. Аналогичную схему легко изобразить и для перемещения гидроксид-иона:



В случае слабых электролитов вклад в электрическую проводимость вносит лишь та доля электролита α , которая диссоциирована на ионы, и уравнение Кольрауша приобретает вид

$$\lambda_{\infty} = (\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}) \alpha.$$

На электродах, с помощью которых к раствору электролита подается напряжение, происходят электрохимические превращения ионов. Катионы на катоде получают электроны и восстанавливаются. Судьба образующихся при этом частиц может быть различна. Например, ионы Zn^{2+} , восстанавливаясь до атомов Zn , образуют металлический цинк, оседающий на катоде. Ионы H^{+} на катоде восстанавливаются до атомов H , которые рекомбинируют, образуя газообразный водород H_2 . Ионы Na^{+} восстанавливаются до атомов Na , которые тотчас же реагируют с водой, давая молекулы H_2 и NaOH . На аноде происходит окисление анионов. Например, анион Cl^{-} окисляется до атомов Cl , отдавая электроны аноду. Если электрод сделан из инертного металла, не способного реагировать

с атомами Cl, то последние рекомбинируют, образуя Cl₂. Если же металл анода может достаточно легко окисляться, то происходит образование хлорида этого металла, т. е. растворение анода. Например, цинковый анод растворяется с образованием соли ZnCl₂. Электрохимические процессы в растворах электролитов при прохождении через них электрического тока называют *электролизом*. Как видно из приведенных примеров, электролиз может служить способом получения важных веществ, широко используемых в химической промышленности — газообразного водорода, хлора. Электролизом расплавов соответствующих солей или оксидов в промышленности получают многие металлы, например алюминий и магний. Осаждение химически стойких металлов на катоде широко используется для покрытия изделий из металла тонким защитным слоем (гальванические покрытия).

Поскольку разные ионы обладают разной подвижностью, на основе электрофореза возможно разделение веществ, молекулы которых могут быть заряжены. К их числу относятся важнейшие биополимеры — белки и нуклеиновые кислоты. Белки содержат, как правило, много NH₂- и других групп, способных присоединять протоны и тем самым заряжаться положительно. Они содержат также много карбоксильных групп (COOH), которые, ионизуясь, дают отрицательно заряженные ионы COO⁻. Степень протонирования и степень ионизации отдельных групп, а следовательно, и заряд белковой молекулы зависят от pH среды. В кислой среде белки заряжены положительно, в щелочной — отрицательно. Нуклеиновые кислоты содержат остатки фосфорной кислоты, которые уже в слабой кислой, а тем более в нейтральной и щелочной средах ионизированы, т. е. несут отрицательный заряд, в связи с чем нуклеиновые кислоты находятся в растворе в виде полианионов. Поэтому электрофорез является важнейшим методом препаративного разделения и анализа смесей белков и смесей нуклеиновых кислот.

Общий принцип разделения выглядит весьма просто. На раствор электролита наносится в виде слоя (зоны) раствор, содержащий разделяемую смесь. После подачи напряжения каждый компонент смеси начинает перемещаться в соответствии со своей подвижностью. Через некоторое время каждый из компонентов, имеющий подвижность, достаточно сильно отличающуюся от таковой для других компонентов, образует свою зону на расстоянии $u_i \cdot t$ (t — время электрофореза) от расположения исходной зоны. Следует, однако, иметь в виду, что само создание зоны приводит к возникновению скачка концентрации каждого из разделяемых компонентов на границе разделяемая смесь — исходный электролит. Поэтому сразу же начинается диффузия компонентов в свободный от них электролит. Диффузия идет на протяжении всего процесса разделения, приводя к размыванию зон. Поэтому профиль концентраций разделяемых компонентов вдоль ячейки, в которой проводится электрофорез, постепенно сглаживается, как это изображено на

рис. 90. Диффузия ухудшает качество разделения и может вообще сделать его неэффективным. Влияние диффузии на качество разделения, естественно, тем сильнее, чем больше коэффициент диффузии. Поэтому электрофорез наиболее широко используется для разделения полимерных молекул, поскольку в соответствии с (18.4) коэффициент диффузии тем меньше, чем больше линейные размеры молекул.

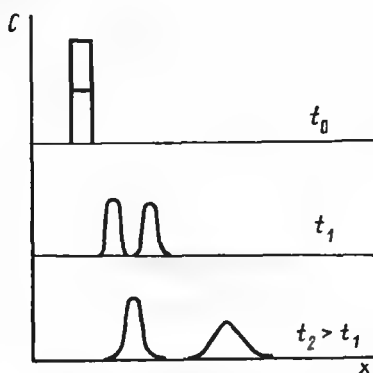


Рис. 90. Профиль концентрации двух разделенных веществ вдоль координаты x электрофоретической ячейки в начале электрофореза и в два последующих отрезка времени

Рис. 91. Отпечаток на рентгеновской пленке геля после электрофореза смеси радиоактивных фрагментов РНК (транспортной рибонуклеиновой кислоты) длиной от 40 до 72 остатков:

слева — разделение смеси, содержащей полный набор всех фрагментов; справа — ограниченный набор фрагментов, длины которых указаны цифрами



Согласно той же формуле (18.4) коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости растворителя. Поэтому особенно высокого качества разделения удается достигнуть, проводя электрофорез в гелях, вязкость которых чрезвычайно высока. Для разделения белков и нуклеиновых кислот наиболее широко используются полиакриламидные гели (см. § 8.5). С помощью электрофореза в таких гелях удастся в один прием разделить десятки компонентов. В качестве иллюстрации на рис. 91 приведен результат разделения смеси фрагментов нуклеиновой кислоты разной длины от 40 до 72 нуклеотидных звеньев. Электрофорезу подвергались фрагменты, меченные радиоактивным фосфором ^{32}P . После завершения разде-

ления гель фотографировали на рентгеновскую пленку, и поэтому участки геля, содержащие фрагменты, проявлялись в виде черных полос. Видно, что четко разделяются фрагменты, отличающиеся всего на одно нуклеотидное звено.

§ 18.3. Седиментация

На любую частицу гравитационное поле действует с силой, пропорциональной ее массе. Аналогичное действие на частицы вещества оказывает центробежное ускорение, возникающее при вращении вещества. В общем случае действующую силу можно выразить формулой ma , где m — масса, a — или ускорение силы тяжести ($g=9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$), или центробежное ускорение ($\omega^2 r$, где ω — угловая

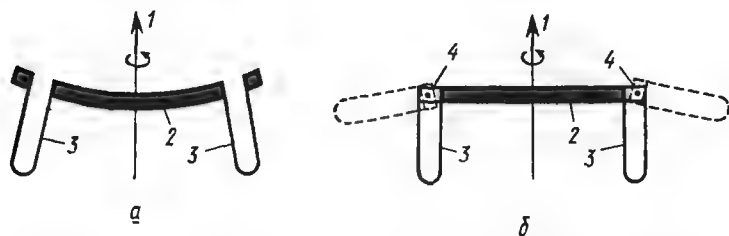


Рис. 92. Схематическое изображение роторов ультрацентрифуги: а — литой ротор; б — бакет-ротор; 1 — ось вращения, 2 — тело ротора, 3 — гнезда для пробирок; 4 — шарнир (штрихами обозначено положение пробирок при вращении ротора)

скорость, а r — расстояние до оси вращения). Вращение вещества в пробирке осуществляют с помощью *центрифуг*. Вращающаяся часть центрифуги называется ротором. В простейшем случае ротор представляет собой литой конус с прорезями, в которые вставляются пробирки с веществом (рис. 92). В более совершенных роторах — так называемых бакет-роторах пробирки с веществом вставляются в специальные гнезда, подвешенные на шарнирах. По мере раскручивания ротора действующая сила изменяется — от вертикального направления при покое ротора до практически горизонтального. Шарниры дают возможность пробиркам с веществом проворачиваться в горизонтальное положение, когда центробежное ускорение становится величиной, на несколько порядков превышающей ускорение силы тяжести. В таких роторах сила на протяжении всего периода работы центрифуги от начала раскручивания до полной остановки ротора направлена вдоль оси пробирки с веществом. Современная техника позволяет создавать ускорения, в сотни тысяч раз превышающие ускорение силы тяжести, т. е. порядка $10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$. Центрифуги, в которых создается столь большое ускорение, называют ультрацентрифугами. Ограничения на размеры и форму ротора, равно как и на допустимые скорости вращения, обусловлены

механической прочностью материала ротора, поскольку он подвергается действию огромных нагрузок. Так, при ускорении $10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ один грамм вещества «весит» 100 кг. В ультрацентрифугах роторы обычно изготавливают из титана, который сочетает высокую механическую прочность с относительно невысокой удельной массой (4500 кг/м^3).

Седиментация представляет собой перемещение более плотных частиц дисперсной фазы или молекул растворенных высокомолекулярных веществ относительно менее плотной дисперсионной среды в направлении приложенной силы*. Этому перемещению противостоит броуновское движение, а также любые воздействия на систему, приводящие к возникновению конвекционных токов — встряхивание, локальные изменения температуры и т. п. В поле земного тяготения с заметной скоростью осаждаются (седиментируют) лишь частицы не слишком мелких суспензий. Это осаждение может быть существенно ускорено применением центрифуг. При этом, как правило, возникают столь плотные осадки, что надосадочную жидкость (супернатант) можно просто слить с осадка опрокидыванием пробирки. Поэтому центрифугирование широко используют в лабораторной практике и в промышленных установках вместо фильтрования, особенно в тех случаях, когда осажденное вещество образует мелкодисперсную суспензию. В ультрацентрифугах удается осадить коллоидные частицы и молекулы полимеров.

При седиментации каждая коллоидная частица или молекула растворенного полимера вытесняет в направлении, противоположном приложенной силе, объем растворителя, равный объему седиментирующей частицы. Этот объем для частицы массой m равен $m\bar{V}_{\text{уд}}$, где $\bar{V}_{\text{уд}}$ — удельный объем частицы в растворе (в случае растворенной частицы парциальный удельный объем — величина, аналогичная описанному в § 9.5 парциальному молярному объему, но получающаяся дифференцированием полного объема по массе компонента раствора, в данном случае по массе полимера). Обратная величина $\bar{\rho} = 1/\bar{V}_{\text{уд}}$ называется *плавучей плотностью* вещества. Она не совпадает с плотностью вещества в твердом состоянии вследствие некоторого влияния окружения на объем, приходящийся на каждую молекулу вещества, которое, естественно, различно в кристалле и в растворе. В результате возникает встречная выталкивающая сила, которую часто называют архимедовой силой. Эта сила равна массе вытесненной жидкости, умноженной на ускорение, т. е. $m\bar{V}_{\text{уд}}\rho_0 a$, где ρ_0 — плотность растворителя. Если воспользоваться понятием плавучей плотности $\bar{\rho}$, то эта сила запишется формулой $m(\rho_0/\bar{\rho})a$. А полная сила, приложенная к частице, составит

* Если плотность дисперсной фазы меньше плотности дисперсионной среды, то частицы перемещаются в обратном направлении. Такой процесс называется *флотацией* и используется для выделения из дисперсной системы легких частиц (например, для удаления пузырьков газа из вязкой жидкости).

$$m(1 - \bar{V}_{yx}\rho_0)a = m[1 - (\rho_0/\bar{\rho})]a.$$

Поскольку движение в вязкой среде приводит к возникновению силы вязкого трения, обе силы уравниваются друг друга, и возникает равномерное движение со скоростью v , определяемой из условия равновесия сил

$$m(1 - \bar{V}_{yx}\rho_0)a = fv.$$

Из этого соотношения следует, что скорость седиментации пропорциональна ускорению приложенного поля и равна

$$v = [m(1 - \bar{V}_{yx}\rho_0)/f]a. \quad (18.14)$$

Коэффициент пропорциональности

$$s = \frac{m(1 - \bar{V}_{yx}\rho_0)}{f} \quad (18.15)$$

называется *константой седиментации* вещества. Как видно, он определяется свойствами седиментирующих частиц и растворителя, а также параметрами состояния системы, в первую очередь температурой, которая влияет на вязкость растворителя и тем самым, согласно (8.4), на коэффициент поступательного трения. Единицей измерения константы седиментации может служить секунда. Однако принято приводить эти константы в единицах Сведберга (по имени ученого, предложившего метод ультрацентрифугирования и создавшего первые ультрацентрифуги), составляющих 10^{-13} с и обозначаемых S_v (S).

Константы седиментации легко определяются экспериментально с помощью специальных аналитических центрифуг. В роторах этих центрифуг имеются небольшие вертикальные прорези, в которые помещены кюветы, заполненные раствором исследуемого полимера. Специальные оптические системы позволяют фотографировать границу седиментации, например, путем регистрации распределения оптической плотности вдоль кюветы, если наблюдение ведется за веществом, имеющим характерное поглощение в некоторой области видимого или ультрафиолетового спектра.

Так как $v = dr/dt$ и $a = \omega^2 r$, то с учетом (18.15) соотношение (18.14) может быть записано в виде

$$dr/dt = s\omega^2 r, \quad (18.16)$$

где r — расстояние границы седиментации до оси ротора. Интегрирование приводит к соотношению

$$\ln r = s\omega^2 t + \text{const.}$$

Фиксируя r в определенные моменты времени после установления постоянной скорости вращения ротора, нетрудно по наклону прямой линии, получаемой в координатах $\ln r$, t , найти константу седи-

ментации. В связи с этим в биохимии часто характеризуют большие молекулы или надмолекулярные образования по величинам констант седиментации (например, 5S РНК, рибосомная 40S субъединица и т. п.). Естественно, что при этом имеются в виду величины, относящиеся к определенной температуре и определенному растворителю, обычно к воде.

Замена f через коэффициент диффузии с помощью соотношения Эйнштейна (18.3) приводит (18.15) к выражению

$$s = \frac{mD(1 - \bar{V}_{y\pi} \rho_0)}{kT}, \quad (18.17)$$

из которого следует, что, зная константу седиментации и коэффициент диффузии, нетрудно определить массу, а следовательно, и молекулярную массу биополимера по уравнению

$$M_r = \frac{sRT}{D(1 - \bar{V}_{y\pi} \rho_0)}, \quad (18.18)$$

называемому *соотношением Сведберга*.

Если раствор, содержащий смесь полимеров с разными константами седиментации, нанести в центрифужной пробирке тонким слоем (зоной) на раствор более высокой плотности (в биохимии для этой цели используют раствор сахарозы), то в результате седиментации произойдет разделение молекул по их константам седиментации. В идеальном случае каждый из полимеров образует свою зону. После остановки ротора можно начать отсасывать содержимое пробирки по каплям в разные приемные пробирки и механически разделить образовавшиеся зоны и тем самым содержащиеся в них вещества. Поэтому седиментация является широко используемым методом разделения биополимеров. Для этих экспериментов необходимо пользоваться бакет-роторами, так как иначе из-за изменения направления поля при разгонке ротора может размыться исходный нанесенный слой раствора, а при остановке ротора дополнительно размоются образовавшиеся зоны разделенных биополимеров.

Описанный выше способ разделения высокомолекулярных соединений и определения их молекулярных масс называется *методом скорости седиментации*, так как в его основе лежит различие скорости движения частиц, которая определяется массой частиц. Наряду с этим существует другой способ разделения с помощью ультрацентрифугирования, называемый *методом седиментационного равновесия*; основанный на различии в распределении частиц с разной массой в поле тяжести или в центробежном поле в условиях равновесия.

При седиментации возникает поток растворенного вещества в направлении от оси ротора. Как только из верхних (по отношению к направлению поля) слоев вещества уйдут молекулы полимера,

образуется резкая граница раздела между той частью раствора, из которой молекулы еще не ушли, и той, где их уже не осталось. Естественно, при этом начинается встречная диффузия. По мере того как биополимер начинает концентрироваться в нижних слоях раствора, поток диффузии усиливается и в конечном итоге потоки седиментации и диффузии полностью уравниваются друг друга. Поток седиментации, согласно (18.2) и (18.16),

$$J_c = cv = c\omega^2 r,$$

а поток диффузии

$$J_d = D(dc/dr).$$

Подставляя в равенство потоков выражение (18.15) для константы седиментации, приходим к соотношению

$$dc/dr = m(1 - \bar{V}_{yd}\rho_0)\omega^2 rc/kT,$$

откуда

$$d \ln c/dr = m\omega^2 r(1 - \bar{V}_{yd}\rho_0)/kT \quad (18.19)$$

и, следовательно,

$$c = c_0 \exp[-m\omega^2(1 - \bar{V}_{yd}\rho_0)(r_0^2 - r^2)/2kT]. \quad (18.20)$$

Это соотношение описывает распределение концентраций частиц вдоль оси пробирки при установлении равенства встречных потоков диффузии и седиментации, т. е. при седиментационном равновесии. Нетрудно видеть, что, измеряя концентрацию исследуемого вещества вдоль ячейки после установления равновесия (это можно сделать в аналитической ультрацентрифуге), легко определить молекулярную массу полимера. Действительно, из (18.20) следует, что если концентрация исследуемого полимера в точках, находящихся на расстоянии r_1 и r_2 от оси ротора, равна соответственно c_1 и c_2 , то

$$M_r = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{\omega^2(r_1^2 - r_2^2)(1 - \bar{V}_{yd}\rho_0)}.$$

Соотношение (18.20) может быть использовано для вывода барометрического уравнения, описывающего распределение плотности атмосферы в поле земного тяготения. Для этого нужно заменить центробежное ускорение ωr^2 на ускорение силы тяжести g и исключить множитель $(1 - \bar{V}_{yd}\rho_0)$, поскольку средой для молекул N_2 и O_2 , из которых состоит воздух, является вакуум, т. е. $\rho_0 = 0$. В этом случае

$$d \ln c/dh = \frac{mg}{kT}$$

и соответственно

$$c = c_0 \exp\left(\frac{-mgh}{kT}\right), \quad (18.21)$$

где h — высота над уровнем земли.

Заметим попутно, что mgh есть потенциальная энергия молекул с массой m в поле земного тяготения и следовательно, (18.20), как и (18.21), является прямым следствием распределения Больцмана (1.30). При выводе (18.20) была использована формула (18.17), выражающая константу седиментации через коэффициент диффузии, а следовательно, и соотношение Эйнштейна (18.3). Совпадение (18.21) с результатом, непосредственно вытекающим из распределения Больцмана, может рассматриваться как подтверждение правильности несколько формализованного вывода соотношения Эйнштейна, приведенного нами в § 18.1.

§ 18.4. Хроматография

Разделение веществ с помощью электрофореза или седиментации основано на различии в скоростях направленного перемещения частиц растворенных веществ относительно неподвижного растворителя под действием соответственно электростатического и центробежного полей. В обоих случаях разделение происходит в пределах одной фазы, т. е. в гомогенной системе.

Гетерогенную систему можно сконструировать таким образом, что при принудительном перемещении жидкого раствора или газа (подвижной фазы) относительно неподвижной твердой фазы некоторые компоненты будут обратимо задерживаться твердой фазой, например, путем физической адсорбции. В результате этого часть времени они не будут перемещаться вместе с подвижной фазой, т. е. средняя скорость их перемещения относительно неподвижной фазы будет меньше, чем для основной массы подвижной фазы. Естественно, что при перемещении в такой системе слоя (зоны) раствора, содержащего смесь компонентов, вещества, имеющие разные средние скорости перемещения будут разделяться, образуя отдельные зоны. Такой способ разделения веществ получил название *хроматографии* *.

Хроматография является наиболее универсальным и поэтому важнейшим из всех методов разделения сложных многокомпонентных смесей. Этим обусловлена решающая роль, которую этот метод сыграл в химических исследованиях объектов живой природы, т. е. в биохимии, так как живые организмы состоят из тысяч различных биологических полимеров и низкомолекулярных органических соединений различной степени сложности.

* Термин «хроматография» не имеет отношения к физической и химической сущности метода. Происхождение его чисто историческое. В 1902 г. М. С. Цвет, пропуская смесь окрашенных веществ через колонку с адсорбентом, впервые получил эффект хроматографического разделения, выразившийся в появлении нескольких окрашенных зон, перемещавшихся относительно колонки с разными скоростями. Термин «хроматография» в переводе с греческого означает «цветописание».

Хроматографические процедуры чрезвычайно многообразны. Они классифицируются в зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы (жидкостная и газовая хроматография), от физико-химического принципа, лежащего в основе разделения веществ между подвижной и неподвижной фазами (адсорбционная, распределительная, ионообменная и гель-хроматография), от аппаратного оформления (колоночная и плоскостная хроматография), от решаемой задачи (аналитическая и препаративная хроматография).

Газовая хроматография используется для разделения смесей газов или паров летучих жидкостей и твердых тел. Разделяемая смесь вводится в систему, представляющую собой трубку, заполненную неподвижной фазой, и затем перемещается с помощью тока газа-носителя.

При *жидкостной хроматографии* в систему вводится раствор, содержащий разделяемые компоненты, и перемещение их вдоль неподвижной фазы осуществляется вместе с током жидкости (элюента), пропускаемой через неподвижную фазу.

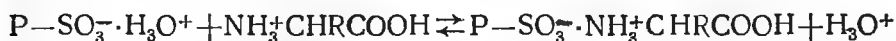
Адсорбционная хроматография, как следует из названия, основана на обратимой адсорбции разделяемых компонентов неподвижной фазой. Поскольку адсорбция может проходить как из жидкости, так и из газа, то возможны как газовая, так и жидкостная адсорбционная хроматография.

Распределительная хроматография основана на распределении вещества между подвижной жидкой или газовой фазой и неподвижной жидкой фазой, закрепленной на твердой фазе (носитель) путем полимолекулярной адсорбции. В первом случае распределение происходит за счет растворения компонентов газовой смеси в адсорбированной пленке жидкости. Соотношение между концентрацией компонента в пленке адсорбированной жидкой фазы и концентрацией (парциальным давлением) его в газовой фазе при условии равновесия между подвижной и неподвижной фазами определяется законом Генри (§ 13.3). Поскольку растворимость газов и паров сильно зависит от природы растворителя, то варьирование жидкой фазы представляет практически неисчерпаемые возможности для подбора условий разделения летучих веществ. Распределительная газовая хроматография обычно называется *газожидкостной* (ГЖХ).

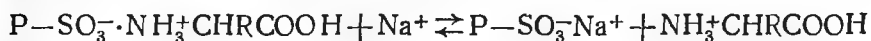
Жидкостная распределительная хроматография предполагает использование в качестве подвижной и неподвижной фаз двух не смешивающихся жидкостей, находящихся в равновесии друг с другом. Поясним это на примере двух жидкостей — воды и бутилового спирта. Хотя они и не смешиваются между собой, но вода растворяет некоторое количество бутилового спирта, а последний растворяет некоторое количество воды. В равновесии могут находиться насыщенный раствор бутилового спирта в воде и бутиловый спирт, насыщенный водой. Первый является гидрофильным, а второй — гидрофобным компонентом двухфазной системы. Если использо-

вать в качестве неподвижной фазы гидрофильный носитель, например целлюлозу, то вода, обладающая большим сродством к носителю, чем бутиловый спирт, будет выступать в качестве неподвижной фазы, а бутиловый спирт — в качестве подвижной. В этом случае соотношение концентраций компонента в подвижной и неподвижной фазах при условии равновесия между фазами определяется его коэффициентам распределения, который в свою очередь связан с растворимостью компонента в этих фазах (см. § 13.3). Как и в случае газожидкостной хроматографии, варьирование растворимости путем подбора соответствующих фаз открывает неисчерпаемые возможности для подбора условий разделения смесей.

При *ионообменной хроматографии* распределение происходит в результате ионного обмена (см. § 8.5) между неподвижным ионитом и перемещающимся относительно него раствором разделяемых веществ. Последние должны иметь заряд. В качестве примера можно привести разделение аминокислот на катионитах. Такое разделение широко используется в биохимии, когда необходимо определить, из каких аминокислот состоит какой-либо белок и в каком отношении находятся в нем эти аминокислоты. Кипячением с соляной кислотой белок разрушается до аминокислот, и полученная смесь наносится на катионит. Устанавливается ионообменное равновесие



где $P-SO_3^-$ — обозначение катионита с одним из его катионообменных центров, в данном случае сульфогруппа; через точку отделен связанный с этим центром обмениваемый катион. Разные аминокислоты отличаются строением бокового радикала R . Чтобы обеспечить перемещение аминокислот вдоль неподвижной фазы, нужно вести элюирование раствором, содержащим катионы, которые способны вытеснить аминокислоту в раствор, например какие-либо соли натрия. В этом случае будет происходить ионный обмен по уравнению



Если использовать в качестве неподвижной фазы частицы поперечно-сшитого набухающего полимера, то в определенном диапазоне размеров молекул растворенных веществ они будут по-разному распределяться между свободным объектом подвижной фазы и внутренними областями частиц. Чем больше размер молекул, тем меньше число пор в сшитом полимере доступно для этих молекул и, следовательно, тем слабее они будут удерживаться неподвижной фазой. В этом случае вещества в ходе прохождения через колонку с частицами такого набухшего полимера — геля будут разделяться

по размеру за счет огромного ситового эффекта. Такой вид хроматографии известен как *гель-хроматография*. В качестве неподвижной фазы используют либо поперечно-сшитые полимерные сахара, либо полиакриламидные гели.

Поглощение компонентов смеси неподвижной фазой часто называют собирательным термином — сорбция, а саму неподвижную фазу — *сорбентом*. Сорбент, равно как и состав подвижной фазы при жидкостной хроматографии, подбирается для каждой задачи таким образом, чтобы все разделяемые компоненты достаточно сильно различались по скорости перемещения и используемой хроматографической системе.

Помимо четырех описанных выше существуют и используются некоторые другие, более специализированные принципы распределения между подвижной и неподвижной фазами. Их рассмотрение можно найти в специальных руководствах по хроматографии.

По конструктивному оформлению хроматографические системы могут быть колоночные или плоскостные.

При *колоночной хроматографии* неподвижная фаза помещается в трубку, через которую пропускается подвижная фаза. В газовой хроматографии используют длинные трубки, изогнутые для создания компактной конструкции. При жидкостной хроматографии, чтобы избежать поворотов на пути жидкой фазы, создающих дополнительное гидродинамическое сопротивление и ухудшающих профили зон, образуемых разделяемыми веществами, используют прямолинейные трубки — колонки.

При *плоскостной хроматографии* неподвижная фаза (целлюлоза, силикагель, оксид алюминия) в виде тонкого мелкодисперсного слоя наносится на стеклянную или металлическую пластинку. На этот слой в виде небольшого пятна или полоски наносится разделяемая смесь и затем самотоком, за счет впитывания в поры тонкого слоя, пропускается элюирующий растворитель. Этот метод известный как *тонкослойная хроматография* (ТСХ), очень прост в аппаратном оформлении, поскольку требует лишь наличия закрытой камеры, предотвращающей испарение подвижной фазы, и сосуда с элюентом, в который погружают пластинки. Второй вариант плоскостного метода, особенно широко применявшегося на заре развития хроматографии, — хроматография на бумаге, при которой роль тонкого слоя выполняет специально приготовленная хроматографическая бумага, способная медленно впитывать элюент.

При хроматографии чаще всего приходится иметь дело с неокрашенными веществами, и поэтому важным элементом метода является регистрация разделяемых зон. В колоночном варианте эту регистрацию проводят при выходе вещества из колонки. В газовых хроматографах на выходе измеряют какое-либо физическое свойство газа, изменяющееся, если в газе-носителе появляется доста-

точное количество какого-либо постороннего вещества. Одним из удобных для измерения свойств является теплопроводность газа. Для ее измерения на выходе из системы помещают нагреваемую электрическим током нить или спираль. Ухудшение теплопроводности за счет появления посторонних молекул замедляет передачу теплоты стенкам трубки, по которой проходит анализируемый газ, что приводит к повышению температуры проводника и тем самым к изменению его сопротивления. Последнее регистрируется с помощью подключенного к системе самописца или цифрового электроизмерительного прибора.

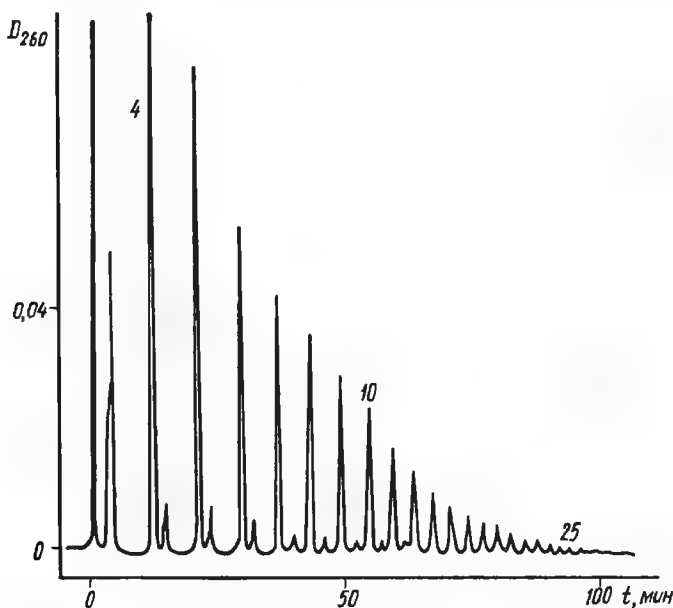


Рис. 93. Профиль элюции ионообменной хроматографии смеси олигомеров, построенных из остатков нуклеотида — адениловой кислоты, отличающихся числом звеньев:

цифрами около некоторых пиков отмечено число мономерных звеньев; D_{260} — оптическая плотность при $\lambda=260$ нм

В случае жидкостной хроматографии чаще всего используется либо измерение показателя преломления, либо, если разделяемые вещества обладают характерными электронными спектрами поглощения, измерение оптической плотности при определенной длине волны вытекающего из колонки раствора. Результатом таких измерений является зависимость измеряемого физического свойства от времени или от объема подвижной фазы, прошедшего через ко-

лонку. Графическое изображение этой зависимости называют *профилем элюции* (рис. 93).

Количественной характеристикой поведения компонента в хроматографической системе может служить время пребывания его в системе от момента начала элюции до момента выхода из колонки, называемое *временем удерживания*. Эта величина для некоторого вещества зависит как от химической природы используемой системы, так и от размеров колонки и скорости тока элюента. В то же время в стандартизированных условиях оно является количественной характеристикой компонента и может использоваться для его обнаружения в анализируемой смеси.

При плоскостной хроматографии вещество регистрируют непосредственно на пластинке с тонким слоем неподвижной фазы или на бумаге. При этом в качестве количественной характеристики поведения компонента принято использовать отношение скоростей перемещения компонента и растворителя, которое легко определяется как отношение расстояния, пройденного компонентом от точки старта (точки нанесения пятна или полосы разделяемой смеси), к расстоянию, пройденному за то же время фронтом растворителя. Это отношение обозначают R_f и так же, как время удерживания, широко используют для обнаружения веществ в анализируемых смесях. Принято считать, что если в трех достаточно сильно различающихся по своим характеристикам системах значения R_f некоторого вещества, подвергающегося анализу, совпадают со значениями для вещества известного строения, то можно считать эти вещества идентичными, т. е. фактически приписать анализируемому веществу определенное строение. Эту процедуру, конечно, нельзя рассматривать как установление строения анализируемого вещества, так как она основана на сопоставлении с веществом уже ранее установленного строения. Обычно в этом случае говорят об идентификации вещества по значениям R_f .

Следует подчеркнуть, что разделение веществ в любой хроматографической системе основано на распределении компонентов между подвижной и неподвижной фазами на всем протяжении системы. Поэтому скорость перемещения подвижной фазы должна быть не слишком большой. Ясно, что при очень высокой скорости перемещения жидкости или газа относительно сорбента большая часть компонентов вообще не успеет сорбироваться и разделения не получится.

Для установления равновесия между фазами необходимо, чтобы разделяемые компоненты достигали путем диффузии поверхности раздела фаз и, в случае пористых сорбентов, проникали внутрь его частиц. Так как скорость диффузии много выше в газовой фазе, чем в жидкой, то при прочих равных условиях равновесие при газовой хроматографии устанавливается быстрее, чем при жидкостной. Ускорить последнюю можно, существенно уменьшая размеры частиц сорбента. Однако трубка, набитая очень мелкими

частицами сорбента, оказывает огромное сопротивление току жидкости. Преодолеть его можно, создавая высокое давление, в сотни раз превышающее атмосферное. Создание приборов, обеспечивающих пропускание подвижной фазы через сорбент под такими давлениями, позволило превратить жидкостную хроматографию в эффективный и быстрый метод разделения. Он известен как *высокоэффективная жидкостная хроматография* (ВЭЖХ).

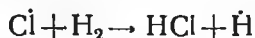
По своим задачам хроматография разделяется на аналитическую и препаративную. Аналитическая хроматография преследует цель констатировать наличие нескольких компонентов в анализируемой смеси, идентифицировать эти компоненты (или убедиться, что какие-то из них не соответствуют никакому из ранее исследованных химических соединений) и количественно определить содержание каждого из них. При аналитической хроматографии можно для обнаружения веществ на выходе из колонки, в тонком слое или на бумаге превратить их в какие-либо другие, легче обнаруживаемые вещества. Например, при анализе аминокислотного состава белков на выходе из колонки к бесцветному раствору, вытекающему из колонки, добавляют специальное вещество — нингидрин, которое превращает аминокислоты в синий краситель. В результате этого зоны, содержащие разделенные аминокислоты, выходят в виде окрашенного раствора, измерение оптической плотности которого позволяет определить содержание красителя, а значит, и исходное содержание аминокислоты в каждой зоне.

Препаративная хроматография имеет своей целью получить некоторые или все компоненты разделяемой смеси в очищенном виде для дальнейшего исследования или использования. В этом случае каждая из разделенных зон после выхода из хроматографической системы должна попасть в отдельный приемник. При наличии непрерывного контроля за выходящей из системы подвижной фазой можно менять приемники после окончания выхода из системы каждой зоны. При жидкостной хроматографии, особенно при разделении очень сложных смесей биополимеров, для обнаружения компонентов приходится проводить специальный анализ проб выходящего из колонки элюата. В этом случае целесообразно собирать элюат в отдельные небольшие фракции и после анализа содержимого каждой из фракций объединять те, которые содержат интересующие экспериментатора вещества, и подвергать их последующей обработке.

Разлив элюата по большому числу фракций обычно проводят на автоматах, называемых автоматическими коллекторами фракций. Эти автоматы обеспечивают прокачивание через колонку элюента с помощью специальных насосов с постоянной скоростью и перемещение приемников через определенные промежутки времени.

Химическая термодинамика позволяет определить направление самопроизвольного химического процесса и то конечное состояние, в которое придет система в результате этого процесса — состояние химического равновесия. В то же время химическая термодинамика не дает ответа на вопрос, с какой скоростью будет проходить этот процесс. Скорость процесса определяется тем, по какому пути он проходит. Путь этот, как правило, сложен и может быть представлен в виде нескольких простых реакций. Отдельные простые реакции, из которых складывается сложный химический процесс, называют *элементарными химическими реакциями*. В этой главе будут рассматриваться элементарные химические реакции гомогенных химических процессов, т. е. процессов в газовой фазе и растворе, теория которых наиболее разработана.

Элементарные химические реакции складываются из огромного числа *элементарных актов* химического превращения, каждый из которых можно рассматривать независимо от остальных элементарных актов, совершающихся в системе. Основными участниками элементарного акта являются частицы, претерпевающие химическое превращение. Рассмотрим реакцию водорода с хлором. Каждую встречу атома Cl с молекулой H_2 , приводящую к превращению их в атом H и молекулу HCl :



можно считать элементарным актом химического превращения. Совокупность таких элементарных актов является элементарной реакцией, стадией сложного химического процесса превращения H_2 и Cl_2 в HCl .

В растворе помимо частиц, претерпевающих химическое превращение, в элементарном акте участвуют окружающие молекулы растворителя. Например, реакция $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$ сопровождается сильной перестройкой сольватных оболочек. Действительно в исходном состоянии диполи молекул растворителя ориентированы своими положительными концами к иону OH^- , в то время как ориентация их вокруг CH_3I может быть более или менее хаотичной. В конце элементарного акта, наоборот, формируется сольватная оболочка из ориентированных диполей вокруг иона I^- , а оболочка вокруг OH^- группы метилового спирта будет существенно менее упорядочена (рис. 94).

В одном элементарном акте непосредственное участие в химическом превращении принимает не более трех частиц. Элементарные реакции классифицируют по числу частиц, претерпевающих химическое превращение, т. е. по числу исходных частиц, участ-

вующих в каждом элементарном акте. Различают *мономолекулярные* реакции, в которых химическому превращению подвергается одна частица (она может при этом превратиться в одну или несколько частиц); *бимолекулярные* реакции, в которых химическому превращению подвергаются две частицы, и *тримолекулярные* реак-

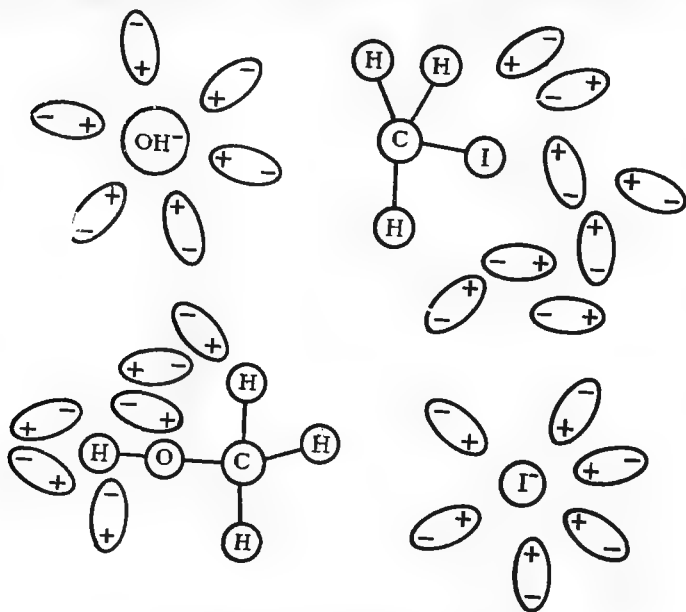
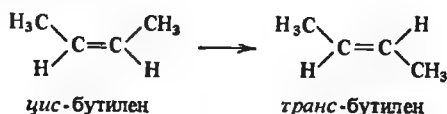


Рис. 94. Изменение сольватных оболочек в реакции $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$

ции, в которых превращению одновременно подвергаются три частицы. Общее число частиц, участвующих в элементарном акте химического превращения, называется *молекулярностью реакции*. Чаще всего сложные химические процессы складываются из моно- и бимолекулярных стадий.

§ 19.1. Элементарный акт химического превращения

Некоторые общие понятия, характеризующие элементарные акты химического превращения, удобно рассмотреть на примере реакции перехода *цис*-изомера в *транс*-изомер, например реакции изомеризации бутилена-2



Эта реакция состоит в повороте одной группы $\text{CH}_3\text{—C—H}$ относительно другой вокруг оси, соединяющей два средних атома углерода. Взаимная ориентация этих групп может быть охарактеризована с помощью торсионного угла φ , т. е. двугранного угла между плоскостями, содержащими два средних и один из крайних атомов углерода. Если приписать в случае *цис*-бутилена углу φ значение 0, то для *транс*-бутилена $\varphi = \pi$.

Элементарный акт превращения *цис*-бутилена в *транс*-бутилен можно представить в первом приближении как плавное изменение угла φ от 0 до π . В ходе такого поворота будет изменяться потен-

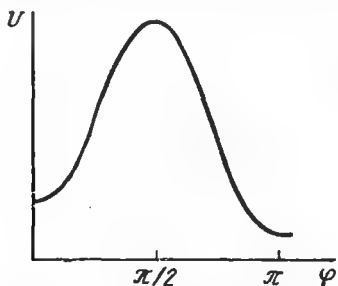


Рис. 95. Потенциальная энергия бутилена как функция торсионного угла φ

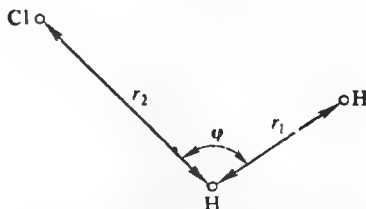


Рис. 96. Взаимное расположение атомов, участвующих в реакции $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$

циальная энергия молекулы (полная энергия электронов плюс потенциальная энергия ядер). Основным фактором, определяющим эту энергию, в данном случае будет степень перекрывания тех $2p$ -орбиталей средних атомов C, которые не участвуют в формировании sp^2 -гибридных орбиталей и тем самым в формировании трех σ -связей, образуемых каждым из этих атомов. При $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$ это перекрывание максимальное и потенциальная энергия, как функция φ , имеет минимум при этих значениях φ . Наименьшее перекрывание осуществляется при $\varphi = \pi/2$, когда π -связь можно считать полностью разорванной, и потенциальная энергия частицы при этом максимальна.

Таким образом, можно представить потенциальную энергию рассматриваемой системы атомов как функцию координаты φ , характеризующей взаимное расположение атомов в ходе элементарного акта. Функция проходит через максимум, так как двум крайним положениям — началу и концу элементарного акта — соответствуют два минимума потенциальной энергии. Следовательно, в ходе превращения система атомов проходит через некоторый «энергетический (потенциальный) барьер» (рис. 95). В рассматриваемом случае он примерно равен энергии разрыва π -связи в бутилене.

Это положение — общее для всех элементарных реакций. В хо-

де элементарного акта химического превращения измеряются координаты, характеризующие взаимное расположение атомов реагирующих частиц. Система атомов перемещается в «пространстве», задаваемом этими координатами. Число координат в общем случае может быть достаточно велико. Даже для такой простой элементарной реакции, как $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$, взаимное расположение атомов характеризуется тремя координатами (рис. 96) — расстоянием r_1 между атомами H , расстоянием r_2 между атомом Cl и соединяющимся с ним атомом H , углом φ между прямыми, идущими вдоль образуемой и разрывающейся связей. В ходе элементарного акта система атомов описывает некоторую траекторию в «пространстве» координат всех атомов. В каждый данный момент времени положение системы атомов на этой траектории может быть охарактеризовано с помощью некоторой координаты реакции q . Потенциальная энергия системы атомов изменяется вдоль координаты реакции и описывается некоторой функцией $U(q)$. Так как элементарный акт переводит систему атомов из одного устойчивого состояния (частицы реагентов) в другое (частицы продуктов), каждому из которых соответствует некоторый минимум потенциальной энергии, то функция $U(q)$ имеет максимум. Следовательно, элементарный акт химического превращения связан с прохождением системой взаимодействующих атомов некоторой области с повышенной потенциальной энергией, т. е. преодолением некоторого энергетического барьера. Этот барьер может быть разным в зависимости от того, по какой именно траектории перемещаются атомы в ходе перестройки. Поясним это на уже рассмотренном примере изомеризации бутилена. Для упрощения вначале мы ограничились случаем, когда в ходе элементарного акта изменяется только торсионный угол φ . Однако можно представить себе бесчисленное множество других путей осуществления того же элементарного акта, в котором наряду с углом φ меняется расстояние между средними атомами углерода. Для иллюстрации на рис. 97 приведены кривые потенциальной энергии связи между средними углеродными атомами в молекуле бутадиена, а также в образующемся из него при разрыве π -связи бирадикале $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$. Рассмотренный нами случай соответствует перемещению по вертикали вдоль отрезка АВ, т. е.

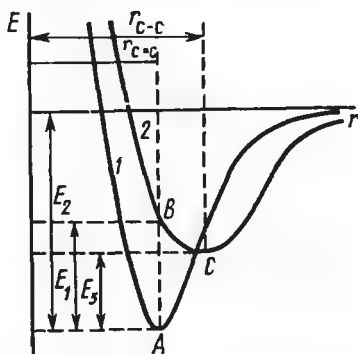


Рис. 97. Кривые потенциальной энергии связи между средними атомами углерода:
1 — в молекуле бутадиена; 2 — в образующемся из него бирадикале $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$.

до точки пересечения вертикальной линии с кривой потенциальной энергии бирадикала (полный разрыв π -связи без изменения длины связи $C-C$). В этом случае энергетический барьер составляет величину E_1 . Можно представить и другой вариант, когда две группы CH_3-CH в *цис*-бутилене могут сначала разойтись на большое расстояние, такое, что между средними атомами C практически не будет существовать ни σ -, ни π -связи. Затем эти две группы могут свободно без всяких изменений энергии (π -связь уже разорвана) повернуться вокруг оси, соединяющей средние атомы C , и объединиться в молекулу *транс*-бутилена. Этому соответствует перемещение вдоль правой ветви потенциальной кривой 1 до больших значений r с последующим возвращением в исходное состояние A , т. е. с преодолением энергетического барьера E_2 . Конечный итог будет тот же, что и в первом случае. Однако энергетический барьер в этом случае близок к сумме энергий разрыва σ - и π -связи, т. е. существенно выше, чем в первом случае.

Можно представить себе и множество промежуточных путей. Например, элементарный акт может пойти по пути, на котором одновременно с изменением угла φ от 0 до $\pi/2$ происходит некоторое увеличение расстояния R между средними атомами C , такое, чтобы при $\varphi = \pi/2$ оно соответствовало длине простой связи. Это соответствует перемещению из точки A в точку C — минимум потенциальной кривой 2. Величина барьера при этом будет равна E_3 , т. е. заметно меньше E_1 и тем более E_2 . Поскольку длина простой связи r_{C-C} заметно больше длины двойной связи, такое состояние обладает меньшей энергией, чем состояние с $\varphi = \pi/2$ и $R = r_{C=C}$, т. е. барьер, преодолеваемый системой, окажется несколько ниже, чем в первом случае.

Среди множества путей, по которым может развиваться элементарный акт, существует один, связанный с преодолением самого низкого барьера. Этому барьеру соответствует определенное взаимное расположение атомов, которое называется *переходным состоянием* или *активированным комплексом*. Активированному комплексу соответствует определенная энергия, а также определенная нулевая энергия колебаний, присущих активированному комплексу. Если полная энергия системы атомов ниже, чем нулевая энергия активированного комплекса, то такая система атомов не может превратиться в активированный комплекс, т. е. не может преодолеть энергетический барьер и превратиться в продукты реакции*.

Разность нулевой энергии активированного комплекса и нулевой энергии исходных частиц (или исходной частицы в случае мо-

* Согласно законам квантовой механики существует некоторая вероятность перехода системы из одного состояния в другое, отделенное от него энергетическим барьером, при энергии меньшей, чем энергия на вершине барьера. Такой переход называют туннельным переходом. С ним приходится считаться при некоторых процессах переноса небольших частиц — протона и, в особенности, электрона.

номолекулярной реакции) называется *истинной энергией активации* элементарной реакции. Из определения ясно, что истинная энергия активации — это та минимальная энергия, которой должны обладать исходные частицы, чтобы преодолеть энергетический барьер. Истинную энергию активации принято приводить не в расчете на один элементарный акт, а на $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ актов и выражать ее в Дж/моль или кДж/моль.

Обратимость элементарной реакции заключается в том, что элементарные акты обратной реакции осуществляются по тому же пути, что и для прямой реакции, т. е. система проходит через те же самые промежуточные состояния, но в обратном направлении. Это является следствием более общего положения, известного в физике как *принцип микроскопической обратимости*. Таким образом, активированный комплекс для прямой и обратной реакции один и тот же. Если отметить величины, относящиеся к продуктам реакции и к обратной реакции штрихом, а величины, относящиеся к активированному комплексу значком $\ddagger$, то энергия активации для прямой реакции

$$E_a = E_0^\ddagger - E_0; \quad (19.1)$$

для обратной реакции

$$E'_a = E_0^\ddagger - E'_0. \quad (19.2)$$

Отсюда следует для разности энергий активации прямой и обратной реакции

$$E_a - E'_a = E_0^\ddagger - E_0 - (E_0^\ddagger - E'_0) = \Delta E_0. \quad (19.3)$$

Эта разность равна изменению энергий химических связей в результате элементарной реакции, т. е. изменению внутренней энергии при абсолютном нуле или тепловому эффекту реакции Q_v при абсолютном нуле:

$$E_a - E'_a = Q_v. \quad (19.4)$$

Схематически соотношение между истинными энергиями активации прямой и обратной реакций и тепловым эффектом реакции изображено на рис. 98.

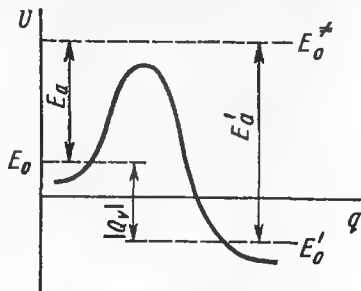


Рис. 98. Соотношение между энергиями активации прямой (E_a) и обратной реакции (E'_a) и тепловым эффектом реакции Q_v

§ 19.2. Константа скорости элементарной реакции

Если в реакционной смеси протекает та или иная элементарная реакция, то, следовательно, в ней существует некоторое число исходных частиц, полная энергия которых достаточна для формирования активированного комплекса. Если последний образовался, ему уже, как правило, ничто не мешает перейти в продукты реакции. За счет непрерывно происходящего в реакционной смеси перераспределения энергии между частицами на смену активированным комплексам, превратившимся в продукты, будут образовываться новые активированные комплексы. Если обозначить концентрацию через $c^\ddagger$, а время их жизни через $\tau^\ddagger$, число молей продуктов реакции, образующихся в единице объема в единицу времени, т. е. скорость элементарной реакции, составит

$$v = c^\ddagger / \tau^\ddagger. \quad (19.5)$$

Величина $\tau^\ddagger$ была вычислена Эйрингом и Поляни в созданной ими теории *переходного состояния* с помощью методов статистической физики: $\tau^\ddagger = h/kT$. Концентрация $c^\ddagger$ может быть выражена через концентрации реагирующих частиц $c_1, c_2, \dots$, если считать, что между ними и активированными комплексами существует равновесие, характеризующее константой равновесия

$$K^\ddagger = c^\ddagger / c_1 c_2 \dots \quad (19.6)$$

Подставляя в (19.5) значение для $\tau^\ddagger$, а также выражая $c^\ddagger$ через $c_1, c_2, \dots$, с помощью (19.6) получаем, что скорость элементарной реакции

$$v = \frac{kT}{h} K^\ddagger c_1 c_2 \dots \quad (19.7)$$

Из этого соотношения непосредственно следует закон действия масс для элементарных реакций. Действительно, множители, стоящие перед произведением концентраций, не зависят от концентрации. Следовательно, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих частиц, что и постулируется законом действия масс. В частности, скорость мономолекулярного превращения каких-либо частиц пропорциональна концентрации этих частиц:

$$v = kc. \quad (19.8)$$

Скорость бимолекулярной реакции между частицами A_1 и A_2 пропорциональна произведению концентраций c_1 и c_2 этих частиц:

$$v = kc_1 c_2. \quad (19.9)$$

Таким образом, для элементарных реакций порядок совпадает с молекулярностью.

Множитель, стоящий перед произведением концентраций, есть константа скорости элементарной химической реакции

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger. \quad (19.10)$$

В теории переходного состояния в (19.7) и (19.10) $K^\ddagger$ выражается двумя способами через статические суммы реагирующих частиц и активированных комплексов, т. е. через их молекулярные параметры и температуру, или через термодинамические характеристики реагирующих частиц и активированных комплексов. Здесь будет использован последний способ. Согласно (14.17) константу равновесия $K^\ddagger$ можно выразить через разность стандартных значений энергии Гиббса активированного комплекса и исходных частиц:

$$K^\ddagger = \exp [-(\Delta G^\circ)^\ddagger / RT] \quad (19.11)$$

или с помощью (14.20) через разность стандартных значений энтропии активированного комплекса и исходных частиц $(\Delta S^\circ)^\ddagger$ и соответствующую разность энтальпий $\Delta H^\ddagger$:

$$K^\ddagger = \exp [(\Delta S^\circ)^\ddagger / R] \exp (-\Delta H^\ddagger / RT). \quad (19.12)$$

Величины $(\Delta G^\circ)^\ddagger$, $(\Delta S^\circ)^\ddagger$ и $\Delta H^\ddagger$ называются соответственно *энергией Гиббса активации*, *энтропией активации* и *энтальпией активации*. С помощью (19.12) выражения для скорости элементарной реакции и ее константы скорости можно записать в виде

$$v = \frac{kT}{h} \exp [(\Delta S^\circ)^\ddagger / R] \exp (-\Delta H^\ddagger / RT) c_1 c_2 \dots, \quad (19.13)$$

$$k = \frac{kT}{h} \exp [(\Delta S^\circ)^\ddagger / R] \exp (-\Delta H^\ddagger / RT). \quad (19.14)$$

Соотношения (19.13) и (19.14) представляют собой термодинамическую форму записи основного уравнения теории переходного состояния.

Величина $K^\ddagger$, записанная в форме (19.6), может рассматриваться как постоянная (строго не зависящая от концентрации величина, если применимы законы идеальных растворов). В общем случае она должна быть выражена через активности

$$K_a^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_1 a_2 \dots} = \frac{c^\ddagger}{c_1 c_2 \dots} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_1 \gamma_2 \dots}.$$

В этом случае уравнение для скорости (19.7) будет иметь вид

$$v = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_1 \gamma_2 \dots}{\gamma^\ddagger} c_1 c_2 \dots, \quad (19.15)$$

а для константы скорости (19.10)

$$k = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_1 \gamma_2 \dots}{\gamma^\ddagger}. \quad (19.16)$$

Отклонения от законов идеальных растворов наиболее существенны в случае ионов. В элементарных реакциях также можно ожидать заметных отклонений от законов идеальных растворов для реакций ионов. Применим (19.16) для выяснения влияния ионной силы раствора на константу скорости моно- и бимолекулярных реакций между ионами. Для мономолекулярных реакций получаем

$$k = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_1}{\gamma^\ddagger},$$

где γ_1 и $\gamma^\ddagger$ — коэффициенты активности исходного иона и активированного комплекса. В приближении предельного закона Дебая — Гюккеля (13.20)

$$\gamma_1 = e^{-a\sqrt{I}z_1^2}; \quad \gamma^\ddagger = e^{-a\sqrt{I}(z^\ddagger)^2}.$$

Но поскольку активированный комплекс образуется из исходного иона, их заряды равны и, следовательно, $\gamma_1 = \gamma^\ddagger$. Таким образом, в приближении предельного закона Дебая — Гюккеля скорость мономолекулярного превращения иона не должна зависеть от ионной силы раствора.

Для бимолекулярной реакции (19.16) записывается как

$$k = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma^\ddagger}, \quad (19.17)$$

а коэффициенты активностей исходных частиц и активированного комплекса равны:

$$\gamma_1 = e^{-a\sqrt{I}z_1^2}, \quad \gamma_2 = e^{-a\sqrt{I}z_2^2}, \quad \gamma^\ddagger = e^{-a\sqrt{I}(z^\ddagger)^2}.$$

Так как активированный комплекс образуется путем объединения двух реагирующих ионов, то $z^\ddagger = z_1 + z_2$. С учетом этого выражение (19.17) приводится к виду

$$k = \frac{kT}{h} K_a^\ddagger e^{2a\sqrt{I}z_1z_2}. \quad (19.18)$$

Следовательно, если $z_1z_2 > 0$, т. е. если реакция идет между одноименно заряженными ионами, то константа скорости, а тем самым скорость реакции должны возрастать с увеличением ионной силы раствора. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакций между ионами называется *первичным солевым эффектом*.

§ 19.3. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель

Как правило, $\Delta H^\ddagger$ измеряется десятками или даже несколькими сотнями кДж/моль. Поэтому экспоненциальный множитель в (19.14) $e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$ зависит от температуры значительно более резко,

чем остальные множители. В связи с этим зависимость константы скорости от температуры достаточно хорошо описывается выражением

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (19.19)$$

где E — величина, близкая к $\Delta H^\ddagger$, — энергия активации реакции; k_0 — практически не зависящий от температуры *предэкспоненциальный множитель*. Соотношение (19.19) известно как уравнение Аррениуса по аналогии с зависимостью (14.20) для константы равновесия как функции температуры.

Энергия активации в уравнении Аррениуса близка к истинной энергии активации, определенной по (19.1), однако не совсем совпадает с ней и должна рассматриваться как независимая величина. Понятие энергии активации по Аррениусу, в частности, может применяться не только к отдельным стадиям, но и к сложным реакциям, если они описываются кинетическим уравнением вида (11.21), т. е. к ним можно применить понятие константы скорости реакции.

По определению, истинная энергия активации положительна (в некоторых особых случаях она может быть равна нулю). Поэтому для элементарных реакций близкая к ней по величине энергия активации по Аррениусу, как правило, также положительна. Это означает, что константа скорости, а тем самым и скорость реакции растет с повышением температуры. Действительно, из (19.19) следует, что

$$\frac{dk}{dT} = k_0 (E/RT^2) \exp(-E/RT),$$

т. е. знак производной dk/dT определяется знаком E . Более того, записав это выражение в виде

$$\frac{1}{k} \frac{dk}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (19.20)$$

можно убедиться, что относительное изменение константы скорости с ростом температуры тем более резкое, чем выше величина E .

Более наглядно можно ощутить эту зависимость с помощью так называемого температурного коэффициента реакции, показывающего, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на 10° . Согласно (19.19)

$$\frac{k(T+10)}{k(T)} = \exp \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10} \right) = \exp \frac{10E}{RT(T+10)}.$$

Например, в интервале $300\text{—}310\text{ К}$ константа скорости изменится в $e^{\frac{10E}{8,31 \cdot 300 \cdot 310}} = e^{\frac{77}{300}}$ раз, где E выражена в Дж/моль. Значит, реакция с энергией активации 77 кДж/моль будет ускоряться при повышении температуры от 300 до 310 К в $2,7$ раза. Заметим, что множитель kT/h в (19.14) в том же температурном интервале изменяется всего в $310/300 = 1,03$ раза, т. е. на 3% . Из этого примера

видно, что основной рост константы скорости с температурой для реакций с энергией активации, изменяемой десятками кДж/моль, обеспечивается экспоненциальным множителем.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель могут быть определены, если экспериментально определена зависимость константы скорости от температуры. Обычно для этого (19.19) представляют в виде

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (19.21)$$

Откладывая на графике экспериментальные значения $\ln k$ по оси ординат и $1/T$ по оси абсцисс, получаем серию точек, лежащих в пределах точности эксперимента на одной прямой. Тангенс угла наклона этой прямой равен $-E/R$, деленному на отношение масштабов по оси ординат и оси абсцисс ξ . Следовательно, $E = R |\operatorname{tg} \alpha| \xi$.

Зная E и используя значение k при какой-либо температуре, нетрудно по (19.19) вычислить значение k_0 .

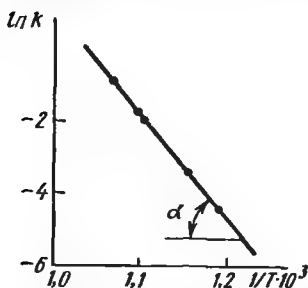


Рис. 99. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ в реакции распада CCl_4 в газовой фазе

В качестве примера на рис. 99 приведена в координатах $\ln k - (1/T)$ зависимость константы скорости от температуры для реакции распада CCl_4 в газовой фазе. Видно, что экспериментальные точки в этих координатах хорошо укладываются на прямую линию. По оси абсцисс 1 см на приведенном графике соответствует 10^{-4} K^{-1} , а по оси ординат — изменению

натурального логарифма на 2. Следовательно, отношение масштабов равно $2 \cdot 10^4$. Тангенс угла наклона прямой $|\operatorname{tg} \alpha| = 1,38$. Следовательно,

$$E = R |\operatorname{tg} \alpha| \xi + 8,31 \cdot 1,38 \cdot 2 \cdot 10^4 = 229\,400 \text{ Дж/моль}.$$

Используя значение k , при 941 К равное $0,48 \text{ с}^{-1}$, по (19.19) находим

$$k_0 = k \exp(E/RT) = 0,48 \exp(229\,400/8,31 \cdot 941) = 2,64 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}.$$

Энергия активации элементарной реакции связана простым соотношением с энтальпией активации. Чтобы получить это соотношение, выразим энергию активации с помощью (19.20):

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}. \quad (19.22)$$

Согласно (19.14)

$$\ln k = \ln \frac{k}{h} + \ln T + \frac{(\Delta S^\ddagger)^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}. \quad (19.23)$$

Следовательно,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \frac{d(\Delta S^\ddagger)^\ddagger}{dT} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d\Delta H^\ddagger}{dT}.$$

Воспользовавшись формулой (12.24) для производной энтропии по температуре и (9.4) для производной энтальпии по температуре, получим

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta C_p^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} - \frac{\Delta C_p^\ddagger}{RT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}.$$

Подставляя это выражение в (19.22), после несложных преобразований будем иметь

$$\Delta H^\ddagger = E - RT. \quad (19.24)$$

Таким образом, из зависимости константы скорости от температуры, определив E , легко находим $\Delta H^\ddagger$. Зная $\Delta H^\ddagger$, нетрудно с помощью (19.23) определить

$$(\Delta S^\circ)^\ddagger = R \ln \frac{kh}{kT} + \frac{\Delta H^\ddagger}{T}. \quad (19.25)$$

Например, в реакции распад CCl_4 при 941 К

$$\Delta H^\ddagger = 229\,400 - 8,31 \cdot 941 = 221\,600 \text{ Дж/моль};$$

$$\begin{aligned} (\Delta S^\circ)^\ddagger &= 8,31 \ln \frac{0,41 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 941} + \frac{221\,600}{941} = \\ &= -261,75 + 235,49 = -26,25 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}. \end{aligned}$$

§ 19.4. Мономолекулярные реакции

Согласно теории переходного состояния предэкспоненциальный множитель

$$k_0 \approx \frac{kT}{h} e^{\frac{(\Delta S^\circ)^\ddagger}{R}}.$$

Упорядоченность переходного состояния в случае мономолекулярной реакции, как правило, несущественно отличается от упорядоченности исходной частицы. Например, переходное состояние при изомеризации бутилена отличается от исходного лишь значением торсионного угла, характеризующего взаимную ориентацию двух групп $\text{CH}_3\text{—C—H}$, что качественно соответствует одинаковой степени упорядоченности. Отсюда можно ожидать, что $(\Delta S^\circ)^\ddagger$ в мономолекулярных реакциях не сильно отличается от нуля и, следовательно, множитель $e^{(\Delta S^\circ)^\ddagger/R}$ близок к единице. Поэтому порядок значения предэкспоненциального множителя определяется порядком kT/h ; при 300°C

$$\frac{kT}{h} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{6,62 \cdot 10^{-27}} = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}.$$

Следовательно, порядок k_0 есть 10^{13} с^{-1} . Как правило, экспериментально получаемое значение для превращений не слишком сложных частиц отличается от 10^{13} не более чем на 2—3 порядка в ту или иную сторону. Решающую роль для величины константы скорости мономолекулярной реакции играет экспоненциальный множитель, т. е. энергия активации реакции.

Действительно, при комнатной температуре (300 К) для реакции с предэкспоненциальным множителем 10^{13} с^{-1} и энергией активации 75 000 Дж/моль константа скорости

$$k = 10^{13} \exp(-75\,000/8,31 \cdot 300) = 0,86 \text{ с}^{-1},$$

а при энергии активации 110 000 Дж/моль

$$k = 10^{13} \exp(-110\,000/8,31 \cdot 300) = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}.$$

В § 20.1 будет показано, что время, в течение которого мономолекулярная реакция проходит наполовину, равно $0,693/k$. Следовательно, в первом случае реакция проходит наполовину за 0,81 с, т. е. протекает очень быстро, а во втором — за 10^6 с, т. е. за 11,5 сут (протекает очень медленно). Ясно, что при энергиях активации заметно больших чем 110 кДж/моль реакции при комнатной температуре протекают неизмеримо медленно. Мы можем сказать, что диапазон энергий активации и 75—110 кДж/моль — это диапазон значений, обеспечивающих протекание мономолекулярной реакции при комнатной температуре с умеренной скоростью.

Естественно, что диапазон значений энергии активации, обеспечивающих не слишком быстрое и не слишком медленное протекание мономолекулярной реакции, зависит от температуры. Нетрудно убедиться, что при температуре 600 К таким диапазоном будет 150—220 кДж/моль, а при 1000 К 250—360 кДж/моль.

§ 19.5. Бимолекулярные реакции

Элементарный акт бимолекулярной реакции может осуществиться, если реагирующие частицы встретятся друг с другом, т. е. произойдет их соударение. Поэтому скорость бимолекулярной реакции пропорциональна числу соударений между реагирующими частицами в единице объема в единицу времени.

Число соударений между частицами A_1 и A_2 можно определить исходя из следующих соображений. Представим частицы в виде жестких сфер радиусов r_1 и r_2 и будем считать, что соударение происходит, если сферы касаются друг друга. При этом расстояние между центрами сфер равно $r_1 + r_2$. Воспользуемся также понятием средней относительной скорости движения частиц (u) и будем рассматривать движение частицы A_1 относительно частиц A_2 , которые при таком рассмотрении считаются покоящимися. Центр частицы A_1 описывает траекторию, которая представляет собой ломаную линию, поскольку между соударениями движение частицы A_1 можно

рассматривать как свободное и, следовательно, прямолинейное, а при соударениях с другими частицами A_1 и частицами A_2 направление движения изменяется. Длина ломаной линии, описываемой частицей A_1 за 1 с, равна u . Как видно из рис. 100, частица A_1 столкнется со всеми частицами A_2 , центр которых находится на расстоянии не более $r_1 + r_2$ от соответствующего отрезка траектории. Следовательно, на каждом отрезке соударение A_1 с A_2 происходит, если центр A_2 оказывается в пределах цилиндра радиуса $r_1 + r_2$ с осью,

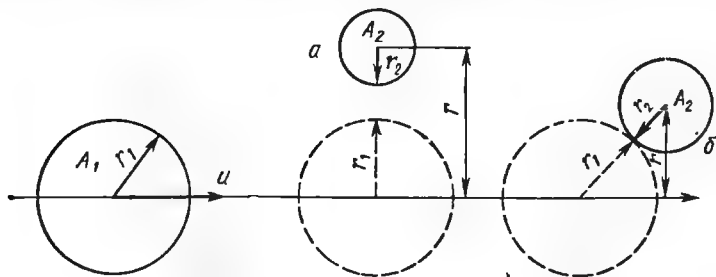


Рис. 100. Движение частицы A_1 относительно частицы A_2 :
 $a - r > r_1 + r_2$; $б - r < r_1 + r_2$

совпадающей с этим отрезком траектории. Суммарный объем таких цилиндров, соответствующих траектории, описанной за 1 с, приблизительно составит $\pi(r_1 + r_2)^2 u$. Если число частиц A_2 в единице объема равно n_2 , то в объеме $\pi(r_1 + r_2)^2 u$ содержится $\pi(r_1 + r_2)^2 u n_2$ частиц A_2 , т. е. каждая частица A_1 встретится за единицу времени с $\pi(r_1 + r_2)^2 u n_2$ частицами A_2 . Если число частиц A_1 в единице объема равно n_1 , то всего в единице объема в единицу времени произойдет

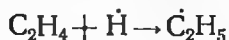
$$Z = \pi(r_1 + r_2)^2 u n_1 n_2 \quad (19.26)$$

соударений между частицами A_1 и A_2 . Если частицы A_1 и A_2 одинаковы, т. е. сталкиваются две частицы A , то в этом уравнении необходимо не только заменить произведение концентраций на квадрат концентрации, но и разделить правую часть на 2. Это связано с тем, что считавшиеся при выводе числа соударений различными ситуации, когда A_1 налетает на A_2 и наоборот, становятся идентичными в случае тождественных частиц, т. е. в ходе проведенного вывода каждое соударение учитывалось дважды.

Соударение частиц является необходимым, но далеко не достаточным условием протекания элементарного акта биомолекулярной реакции. Для этого нужно также, чтобы частицы обладали достаточной энергией для преодоления энергетического барьера реакции. Вероятность наличия у сталкивающихся частиц энергии E можно оценить с помощью множителя $e^{-E/RT}$, аналогично множителю в распределении Больцмана (поскольку энергия активации приво-

дится в расчете на 1 моль, то вместо постоянной Больцмана k используется газовая постоянная R).

Кроме того, уже при взаимодействии довольно простых частиц становится существенным наличие определенной взаимной ориентации в момент соударения. Поясним это на примере реакции



В ходе этой реакции разрывается π -связь между атомами С, образованная $2p_z$ -орбиталями, перпендикулярными плоскости молекулы, и образуется σ -связь за счет одной из этих $2p_z$ -орбиталей и

$1s$ -орбиталей атома Н. Ясно, что наиболее благоприятным для такого взаимодействия является движение атома Н по направлению этих орбиталей, т. е. перпендикулярно или под некоторым углом, не сильно отличающимся от прямого, к плоскости молекулы этилена. Если же атом Н приближается к молекуле этилена в плоскости молекулы, то условия для образования σ -связи неблагоприятны, а

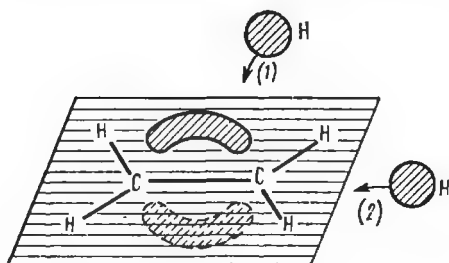


Рис. 101. Направление приближения атома Н к молекуле этилена:

1 — благоприятное; 2 — неблагоприятное для реакции

кроме того, возникает ван-дер-ваальсово отталкивание между свободным атомом Н и атомами Н молекулы этилена (рис. 101). Поэтому, чтобы получить выражение для скорости бимолекулярной реакции, нужно умножить число соударений также на *стерический фактор*, учитывающий вероятность нужной ориентации частиц в момент соударения. Его обычно обозначают p . Таким образом, число актов химического превращения в единицу времени в единице объема, которое можно рассматривать как скорость реакции v_n , выраженную через изменение числа частиц (а не через изменение числа молей, как обычно принято), равно

$$v_n = pZ \exp(-E/RT) = p\pi(r_1 + r_2)^2 u \exp(-E/RT) n_1 n_2. \quad (19.27)$$

Чтобы перейти к кинетическому уравнению бимолекулярной реакции, достаточно заменить в обеих частях (19.27) числа частиц в единице объема на число молей в литре. Тогда

$$v = p\pi(r_1 + r_2)^2 u N_A 1000 \exp(-E/RT) c_1 c_2. \quad (19.28)$$

Из (19.28) непосредственно следует, что константа скорости бимолекулярной реакции

$$k = p\pi(r_1 + r_2)^2 u N_A 1000 \exp(-E/RT) = pZ_0 \exp(-E/RT), \quad (19.29)$$

где

$$Z_0 = \pi(r_1 + r_2)^2 u N_A 1000. \quad (19.30)$$

Величина Z_0 называется *фактором соударений*. Видно, что pZ_0 — предэкспоненциальный множитель бимолекулярной реакции. По смыслу $p < 1$ и Z_0 дает верхнюю границу величины предэкспоненциального множителя в бимолекулярной реакции. Поскольку r_1 и r_2 для небольших молекул равны нескольким десятым долям нанометра, то $\pi(r_1 + r_2)^2$ имеет порядок 10^{-19} м². Относительная скорость движения молекул в газе — величина порядка 10^2 м/с. Эта оценка вытекает из того, что для поступательного движения энергия $E = mu^2/2 = \frac{3}{2}kT$, или, в расчете на 1 моль, $Mu^2/2 = \frac{3}{2}RT$. Следовательно, $u = \sqrt{3RT/M}$. При 300 К

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot 8310 \cdot 300}{M}} = 3 \cdot 10^2 \sqrt{\frac{83,1}{M}}.$$

Для частиц небольшого размера $83,1/M$ имеет порядок единицы, т. е. u величина порядка 10^2 м/с. Поскольку $N_A \cdot 1000 = 6,02 \cdot 10^{26}$, т. е. имеет порядок 10^{27} , то Z_0 имеет порядок 10^{10} м³/(кмоль·с) или 10^{10} М⁻¹·с⁻¹.

В изложенном виде теория бимолекулярных реакций, известная как *теория соударений*, достаточно строго применима для реакций в газовой фазе. В растворе движение частиц между соударениями нельзя рассматривать как свободное, так как они окружены сольватной оболочкой из молекул растворителя. Правильнее рассматривать их перемещение как последовательные переходы из одного состояния сольватации в другое, а встречу двух частиц A_1 и A_2 , способных реагировать друг с другом как попадание этих частиц в единую сольватную оболочку, или, как часто говорят, в клетку из молекул растворителя. Такое перемещение можно описывать как диффузию одних частиц по направлению к другим. В течение некоторого времени молекулы A_1 и A_2 находятся в одной клетке и могут прореагировать. Если вероятность реакции в течение времени пребывания их в клетке достаточно близка к единице, то бимолекулярная реакция проходит с той скоростью, с какой частицы A_1 и A_2 успевают диффундировать друг к другу. Теория, изложение которой выходит за рамки данного курса, дает выражение для константы скорости реакции частиц A_1 и A_2 в случае, если эта скорость определяется (лимитируется) диффузией, в виде

$$k_D = 4\pi(r_1 + r_2)(D_1 + D_2)N_A 1000, \quad (19.31)$$

где r_1 , r_2 — радиусы сфер, которыми могут быть представлены частицы; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии частиц. Это значение есть предельное значение константы скорости бимолекулярной реакции в растворе, выше которого эта константа быть не может. В этом смысле она эквивалентна фактору соударений, который представляет собой константу скорости реакции, идущей при каждом соударении, т. е. является предельным значением константы скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе. Следует отме-

тить, что в водном растворе значение k_D не сильно отличается от Z_0 для частиц того же размера. Действительно, коэффициент диффузии сферической частицы радиуса r может быть выражен с помощью (18.4). Так как вязкость воды 0,001 Па·с, то для двух частиц радиуса r

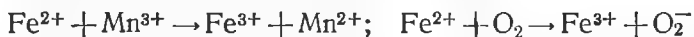
$$k_D = 4\pi 2r \frac{kT}{6\pi\eta} \frac{2}{r} N_A 1000 = \frac{8RT 1000}{3\eta} = \\ = \frac{8}{3} \frac{8,31 \cdot 300 \cdot 1000}{0,001} = 6,6 \cdot 10^9 \text{ м}^2/(\text{кмоль} \cdot \text{с}),$$

т. е. величина порядка $10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, как и фактор соударений в газовых реакциях.

Вопрос о взаимосвязи между временем протекания бимолекулярной реакции и константой скорости несколько сложнее, чем в случае мономолекулярной реакции, и будет рассмотрен в следующей главе.

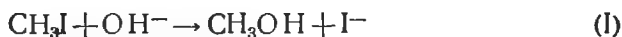
§ 19.6. Реакционный центр активированного комплекса

В подавляющем большинстве случаев элементарные реакции включают разрыв одних и образование других химических связей. Исключение составляют лишь реакции, связанные с переносом электронов от одной частицы к другой, т. е. реакции окисления — восстановления. Наиболее типичны такие реакции для ионов переходных металлов и их комплексов, например:



Формально без разрыва связей проходят реакции взаимопревращения пространственных изомеров, например превращение *цис*-изомера в *транс*-изомер и обратно. Здесь исходные и конечные частицы имеют одни и те же химические связи, однако на самом деле этот процесс может произойти только с промежуточным разрывом и образованием π -связи.

Атомы, при которых происходит разрыв или образование химических связей, могут рассматриваться как главные участники элементарного акта. Их взаимное расположение наиболее существенно изменяется в ходе элементарного акта, в частности при образовании активированного комплекса, и их можно рассматривать как *реакционный центр активированного комплекса*. Например, в реакции



разрывается связь C—I и образуется связь C—O. Поэтому реакционный центр активированного комплекса можно представить как I...C...O. Это не значит, что остальные химические связи не пре-

терпевают никаких изменений. Известно, например, что эта реакция проходит так, что ион I^- отходит в направлении, противоположном подходящему аниону OH^- , и в активированном комплексе атом С и три атома Н лежат в одной плоскости (рис. 102). При этом происходит инверсия метильной группы, т. е. образованная ею пирамида выворачивается так, что атом С проходит через плоскость атомов Н (подобно зонтику в сильный ветер). Следовательно, при образовании активированного комплекса изменяются углы между связями С—Н (от 109° , что характерно для тетраэдрической конфигурации, до 120° , что характерно для плоской). В ходе этой реакции изменяется ориентации молекул растворителя из-за изменения характера распределения заряда. Однако важнейшие изменения, связанные с перестройкой системы химических связей, все же происходят в пределах реакционного центра.

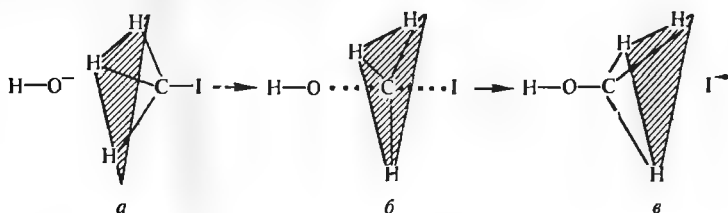


Рис. 102. Реакционный центр активированного комплекса для реакции (I)

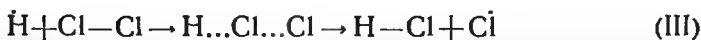
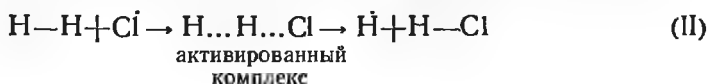
Поэтому элементарные реакции можно классифицировать по типам реакционных центров активированных комплексов. Эти центры могут содержать разное число атомов, т. е. активированные комплексы могут быть двух-, трех-, четырехцентровыми и т. д. Кроме того, атомы, входящие в состав реакционного центра, содержащего три и более атомов, могут образовать замкнутую или разомкнутую линию. В соответствии с этим активированный комплекс может быть циклическим или линейным.

Через двухцентровый активированный комплекс проходят реакции образования и разрыва химических связей, а также взаимопревращения пространственных изомеров. При образовании связи две атомные орбитали взаимодействующих атомов объединяются в связывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали. Из неоднократно приводившихся кривых потенциальной энергии связи видно, что потенциальная энергия плавно падает по мере сближения взаимодействующих атомов до некоторого минимального значения, соответствующего устойчивой связи. Таким образом, образование химических связей не сопряжено с преодолением энергетического барьера и для не слишком сложных реакций осуществляется практически при каждом соударении. Например, образование этана из двух свободных метилов характеризуется константой

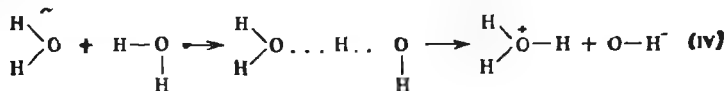
скорости около 10^{10} л/(моль·с), т. е. величиной, близкой к фактору соударений*. В случае соединения частиц большего размера константы скорости меньше фактора соударений, так как стерический фактор становится ощутимо меньше единицы.

В соответствии с (19.4) обратная реакция разрыва химической связи имеет энергию активации, равную тепловому эффекту реакции, т. е. энергии разрыва связи. Последнее обстоятельство вместе с выводами, сделанными в конце § 19.4, позволяет оценить устойчивость химических соединений в зависимости от энергии разрыва связей в этих соединениях. Действительно, соединение заведомо теряет устойчивость, если в нем с измеримой скоростью начинает разрываться хотя бы одна из химических связей. Поэтому при комнатной температуре могут существовать вещества, энергии разрыва связей в молекулах которых не ниже 110 кДж/моль. Например, могут существовать пероксиды, содержащие связь О—О, прочность которой в зависимости от природы соединения лежит в пределах 130—210 кДж/моль. Из тех же оценок следует, что при 600 К пероксиды разлагаются. При 1000 К устойчив метан, энергия разрыва связи С—Н в молекулах которого равна 420 кДж/моль, но уже становится неустойчивым этан, имеющий С—С-связь с энергией разрыва 350 кДж/моль.

Для случая трехцентрового активированного комплекса ограничимся рассмотрением реакций, идущих через линейный комплекс. Примером такой реакции является реакция CH_3I с гидроксид-ионом. К этому же типу относятся элементарные реакции H_2 с Cl_2 :



Через линейный трехцентровый активированный комплекс идут реакции переноса протона, т. е. все кислотно-основные процессы, например



* Следует отметить, что при объединении двух свободных атомов или радикалов образовавшаяся в первый момент молекула находится в возбужденном состоянии — ее полная энергия, равная сумме полных энергий исходных частиц, достаточна для того, чтобы образовавшаяся химическая связь сразу же разорвалась. Для завершения реакции образования молекулы нужно, чтобы за время жизни возбужденной молекулы она встретила третью частицу и отдала ей часть своей энергии. Это условие выполняется в растворах и газах при достаточно высоких давлениях. При низких давлениях в газе два свободных атома или радикала образуют устойчивый продукт лишь в присутствии третьей частицы в момент соударения.

В общем виде все эти реакции можно представить как



В этих реакциях атом или радикал D, связанный с атомом или радикалом B, замещается на атом или радикал A. Такие реакции называются *реакциями замещения*. Например, в реакции (I) происходит замещение атома I(D) у атома углерода в радикале CH_3 на радикал OH (A).

Существуют и некоторые другие типы реакций с линейным трехцентровым активированным комплексом, например присоединение по кратной связи, как то наблюдается в реакции присоединения H к молекуле этилена:



Во всех рассмотренных случаях реакций с линейным трехцентровым активированным комплексом происходит разрыв одной химической связи. Если бы этот разрыв предшествовал образованию новой химической связи, то энергия активации реакции была бы равна энергии разрыва связи, а такие реакции могут идти лишь при достаточно высоких температурах. Между тем все приведенные и многочисленные другие реакции замещения идут с измеримой скоростью при комнатной или, по крайней мере, при умеренно высоких температурах. Следовательно, новая связь A—B начинает образоваться при еще не разорванной связи B—D. Значит, взаимодействие A с B начинается, когда еще существует молекулярная σ - или π -орбиталь, связывающая B с D.

Из этого примера видим, что в ходе элементарного акта атомы, входящие в реакционный центр активированного комплекса, перемещаются так, что система все время находится в связанном состоянии — при ее «движении» по координате реакции разрыв старых связей сопровождается одновременным образованием новых. Это важнейшая особенность всех элементарных актов с трех- и более центровыми активированными комплексами, которая, по существу, и делает вероятным их протекание.

Чтобы лучше уяснить, как может происходить такое взаимодействие, обратимся к конкретным примерам. Вспомним, что взаимодействие между атомами, приводящее к образованию новой связи, происходит при выполнении двух главных условий. Во-первых, их орбитали должны перекрываться, т. е. в некоторой области обе волновые функции должны существенно отличаться от нуля и иметь одинаковый знак. Во-вторых, на исходных орбиталях должно находиться не более двух электронов, чтобы оба они могли попасть на одну из двух новых образующихся молекулярных орбиталей, которой соответствует меньшая энергия.

Применительно к трехцентровому активированному комплексу это означает, что при сближении реагирующих частиц новая связь должна возникать в результате перекрывания какой-либо пары ор-

биталей этих частиц, причем на орбиталях, участвующих в формировании новой химической связи, должно быть в сумме не более двух электронов.

Рассмотрим реакцию атома Н с молекулой Cl_2 (рис. 103). Видно, что новые орбитали образующейся молекулы HCl , σ_{HCl} и σ^*_{HCl} , могут формироваться путем перекрывания $1s$ -орбитали атома Н и σ^* -орбитали молекулы Cl_2 . Единственный находящийся на исходных орбиталях электрон атома Н размещается на σ_{HCl} -орбитали и туда же может перейти один из электронов, участвовавших в образовании связи $\text{Cl}-\text{Cl}$. Поэтому образование активированного комплекса происходит легко и протекание реакции связано с преодолением невысокого энергетического барьера.

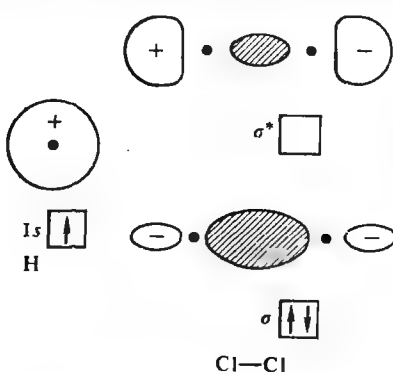


Рис. 103. Орбитали атома Н и молекулы Cl_2 , участвующие в реакции (III)

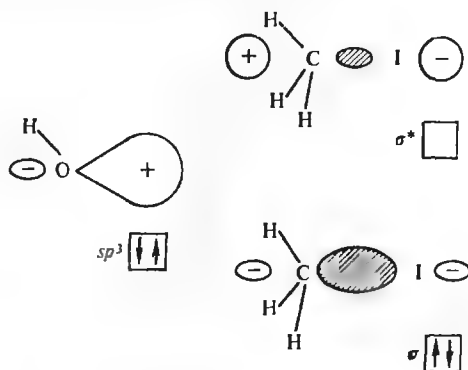
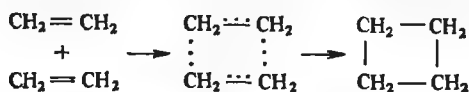


Рис. 104. Орбитали иона OH^- и молекулы CH_3I , участвующие в реакции (I)

Аналогичная ситуация имеет место в реакции (I) (рис. 104). Перекрывание sp^3 -гибридной орбитали атома О в ионе OH^- и вакантной σ^* -орбитали соответствующей связи $\text{C}-\text{I}$ приводит к формированию новой пары орбиталей $\sigma_{\text{C}-\text{O}}$ и $\sigma^*_{\text{C}-\text{O}}$, причем оба электрона атома О имеют возможность разместиться на связывающей $\sigma_{\text{C}-\text{O}}$ -орбитали. Поэтому и в этом случае образование активированного комплекса не сопряжено со значительным повышением потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов.

Теперь рассмотрим случай реакции с циклическим четырехцентровым активизированным комплексом на примере реакции между двумя молекулами этилена, которые могут образовать циклобутан



В результате этой реакции две занятые π -орбитали молекул этилена, π_1 и π_2 , и соответствующие им вакантные орбитали π_1^* и π_2^*

переходят в две σ - и две σ^* -орбитали молекулы циклобутана. Однако перекрывание π -орбиталей при сближении молекул этилена (рис. 105, а) приводит к образованию одной связывающей и одной разрыхляющей орбиталей, поскольку волновые функции новых орбиталей в линейном приближении получаются как сумма или разность волновых функций π_1 - и π_2 -орбиталей. Поэтому четыре элек-

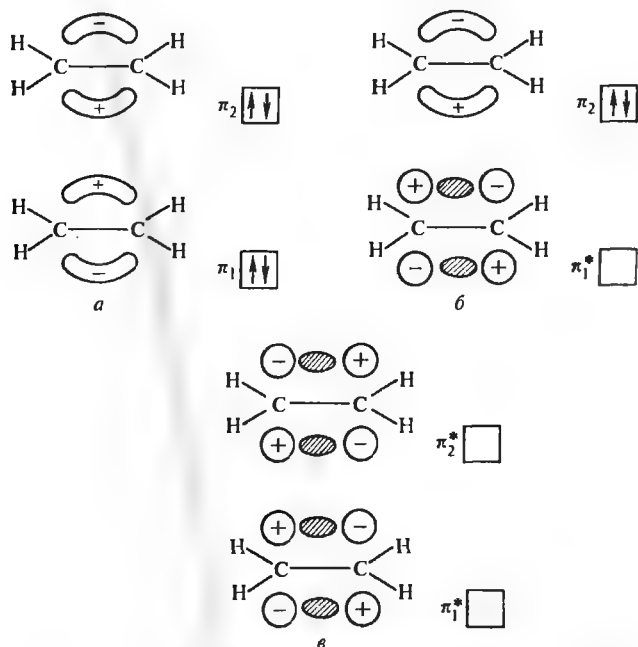


Рис. 105. Молекулярные π - и π^* -орбитали двух молекул этилена

трона, участвовавших в образовании π -связей этилена, перейдут попарно на σ - и σ^* -орбитали, т. е. образуется дважды возбужденная молекула циклобутана. Это связано с очень значительным повышением энергии системы атомов. В отличие от линейного трехцентрового активированного комплекса невозможно образование орбитали низкой энергии за счет связывающей π -орбитали одной молекулы и разрыхляющей π^* -орбитали другой (рис. 105, б). Действительно, при сближении молекул этилена слева π_2 -орбиталь перекрывается с положительной областью π_1^* -орбитали, но справа — с симметричной отрицательной областью той же орбитали, т. е. в сумме перекрывания не происходит (интеграл перекрывания равен нулю). Нетрудно видеть, что отсутствие перекрывания объясняется различной симметрией орбиталей π_2 и π_1^* : первая симмет-

рична относительно плоскости, проходящей через середину связи С—С перпендикулярно ей, вторая — несимметрична (точнее, она антисимметрична, т. е. при отражении от плоскости превращается в ту же орбиталь, но с противоположным знаком). Поэтому говорят, что превращение двух молекул этилена в циклобутан запрещено по симметрии.

Благоприятная ситуация существует для перекрывания π^* - и π^*_2 -орбиталей (рис. 105, в), которые соответствуют друг другу по симметрии. Однако чтобы электроны могли попасть на образующуюся орбиталь, они должны оказаться либо на π^* -, либо на π^*_2 -орбиталях, т. е. одна из молекул этилена должна быть электронно возбуждена. Это сопряжено с затратой большой энергии, и такой процесс может идти лишь с высокой энергией активации.

Приведенный метод анализа элементарного акта оказывается применимым для большого числа различных превращений и впервые сформулирован в виде *правил орбитальной симметрии* Вудвордом и Гофманом. Основным среди этих правил, изложение которых можно найти в специальных монографиях, является следующее: чтобы элементарная реакция проходила с не слишком высоким барьером, она должна быть разрешена по симметрии, т. е. симметрия орбиталей разрываемых связей должна соответствовать симметрии орбиталей образующихся связей.

Существенный фактор, обеспечивающий легкое протекание элементарного акта, — наличие перекрывания между высшей занятой молекулярной (атомной) орбиталью одной молекулы и низшей незанятой молекулярной (атомной) орбиталью другой. Эти орбитали называют *граничными*, так как они находятся в непосредственной близости от границы, разделяющей множество заполненных и множество вакантных орбиталей. Сам подход, основанный на анализе перекрывания граничных орбиталей для выяснения возможности протекания того или иного элементарного акта, называется *методом граничных орбиталей*.

Рассмотрим применение этого подхода к оценке способности молекулярного водорода реагировать с молекулярным хлором и металлическим палладием. Низшая незаполненная молекулярная орбиталь молекулы $H_2(\sigma^*)$ и высшие заполненные орбитали $Cl_2(\sigma)$

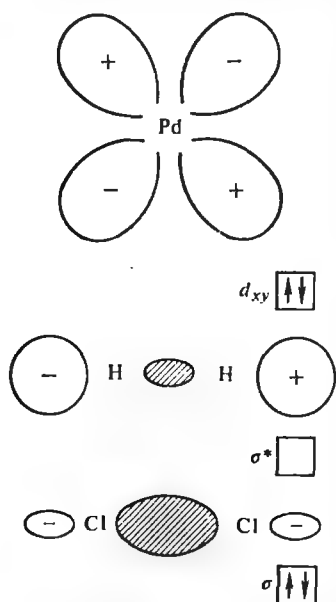
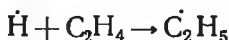


Рис. 106. Граничные орбитали атома Pd и молекул H_2 и Cl_2

и $\text{Pd}(d_{xy})$ представлены на рис. 106. Видно, что сближение H_2 и Cl_2 не приводит к перекрыванию их граничных орбиталей (из-за несоответствия по симметрии). Исходя из этого, реакция образования HCl не идет при прямых встречах молекул H_2 и Cl_2 , а развивается сложным (цепным) путем. Наоборот, водород легко вступает в реакцию с палладием, образуя гидрид палладия, поскольку граничные орбитали Pd и H_2 перекрываются (соответствуют друг другу по симметрии).

Разрыв двухэлектронных химических связей может сопровождаться разрывом пар электронов, находящихся на связывающих молекулярных орбиталях. Соответственно в обратной реакции будет образовываться новая электронная пара. Реакции, протекающие с разрывом или образованием электронных пар, называют *гомолитическими*. Помимо реакций разрыва связи с образованием свободных атомов или свободных радикалов и обратных реакций соединения свободных атомов или свободных радикалов с образованием валентно-насыщенных частиц к гомолитическим реакциям относят реакции с трехцентровым активированным комплексом, в которых одна из реагирующих частиц — свободный атом или свободный радикал. К таким реакциям относятся (II), (III), (V). Действительно, в реакции



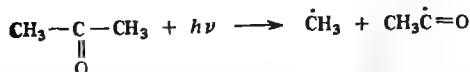
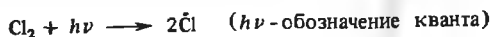
резонно считать, что электронная пара π -связи разрывается и один из электронов этой пары образует новую электронную пару с неспаренным электроном атома $\dot{\text{H}}$.

Реакции, в которых электронные пары при разрыве связи целиком остаются у одного из атомов, называют *гетеролитическими*. Таковы реакции (I) и (IV). В первом случае электронная пара, за счет которой была образована связь C—I , остается у иона I^- . Новая связь C—O возникает за счет неподеленной пары электронов атома O иона OH^- . В реакции (IV) протон покидает один атом O , оставляя электронную пару этому атому, а новая связь образуется за счет неподеленной пары электронов атома O молекулы воды, принимающей протон. Частица — донор электронной пары называется *нуклеофильной*. Частица, которая взаимодействует с этой электронной парой, называется *электрофильной*. Например, в реакции CH_3I с OH^- нуклеофильной частицей является гидроксид-ион. Он атакует электрофильную частицу CH_3I или, точнее, электрофильный атом (центр) в этой частице, а именно атом C . При этом в электрофильном центре происходит замещение одной нуклеофильной частицы (I^-) на другую (OH^-). Поэтому такая реакция называется реакцией нуклеофильного замещения.

§ 19.7. Фотохимические реакции

До сих пор были рассмотрены элементарные реакции, в которых исходные частицы находились в основном электронном состоянии и получали энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера за счет термического возбуждения, т. е. в результате обмена энергией при соударениях между частицами реакционной смеси. Такие реакции называются *термическими*. Однако энергия может быть получена и другим путем — в виде кванта света электромагнитного излучения. При поглощении кванта света образуется электронно-возбужденная частица, существенно отличающаяся от частицы в основном состоянии по свойствам, в том числе по способности к химическим превращениям. Реакции, происходящие под действием видимого или ультрафиолетового излучения, называются *фотохимическими*.

В ряде случаев поглощения кванта света оказывается достаточно для разрыва химической связи и освещение приводит к возникновению свободных атомов и радикалов. В качестве примера таких превращений можно привести реакции



Чтобы произошло поглощение света, необходимо использовать излучение, соответствующее полосе спектра поглощения исследуемого вещества. Например, энергии разрыва связи в молекуле Cl_2 соответствует квант света с длиной волны

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{chN_A}{\Delta E} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{239\,000} = 5 \cdot 10^7 \text{ м} = 500 \text{ нм}$$

(239 000 Дж/моль — энергия разрыва связи $\text{Cl}-\text{Cl}$), что соответствует видимой области света. Действительно, разложение Cl_2 на атомы Cl может происходить под действием видимого света. Уксусный альдегид и ацетон поглощают только в ультрафиолетовой области спектра и поэтому устойчивы к действию видимого света. Заметим, что бесцветны все белки и нуклеиновые кислоты (если вещество белковой природы окрашено, как, например, гемоглобин, то это обусловлено поглощением света не белком, а связанным с ним низкомолекулярным соединением, в данном случае гемом). Поэтому эти важнейшие биологические полимеры устойчивы к видимому свету, и фотохимические реакции с их участием начинаются

лишь при действии довольно жесткого ультрафиолетового излучения с длиной волны меньше 300 нм. Наоборот, вещества, которые могут поглощать световую энергию, окрашены. Например, хлорофилл — сложная органическая молекула, ответственная за поглощение света при фотосинтезе, имеет ярко-зеленую окраску, что соответствует поглощению света в видимой области. На рис. 107 представлен спектр поглощения хлорофилла.

Время жизни электронно-возбужденных частиц, как правило, невелико — порядка 10^{-8} с. Если фотохимическое превращение не происходит, то частица либо высвечивает квант света, возвращаясь при этом в исходное невозбужденное состояние (наблюдается свечение вещества — *флуоресценция*), либо происходит конверсия энергии электронного возбуждения в энергию термического возбуждения (происходит разогрев освещаемой системы). Поэтому необязательно каждый квант поглощенного света приводит к элементарному акту химического превращения. В связи с этим важной характеристикой фотохимического превращения является *квантовый выход* реакции — отношение числа прореагировавших частиц к числу поглощенных квантов света.

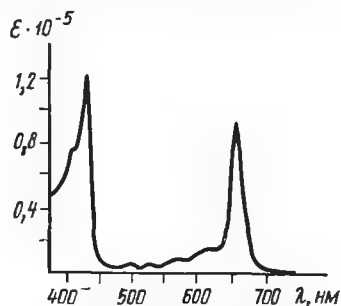
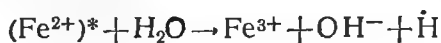


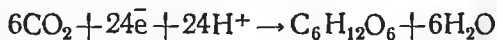
Рис. 107. Электронный спектр поглощения хлорофилла

Распад молекул на свободные радикалы под действием видимого или ультрафиолетового света (*фотолиз*) является мономолекулярной реакцией. Известны и бимолекулярные фотохимические реакции, однако в силу малого времени жизни возбужденных частиц они проходят с низкими выходами, так как значительная часть возбужденных частиц успевает потерять энергию электронного возбуждения путем испускания квантов или конверсии в энергию термического возбуждения до встречи со вторым компонентом реакции. Мы остановимся на двух типах бимолекулярных фотохимических реакций — реакциях окисления — восстановления и реакциях, которые для невозбужденных молекул запрещены по симметрии.

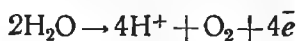
Электронное возбуждение состоит в переходе одного электрона на более высокую по энергии орбиталь. Тем самым повышается способность частицы отдавать электрон, т. е. электронно-возбужденная частица становится сильным восстановителем. Например, ион Fe^{2+} при освещении ультрафиолетовым светом с длиной волны 250 нм переходит в возбужденное состояние и становится способным восстанавливать воду:



За счет поглощаемой энергии солнечного света проходит важнейший на нашей планете фотохимический процесс — синтез углеводов и образование молекулярного кислорода из CO_2 и H_2O . Свет поглощается специальным пигментом — хлорофиллом, который переходит в электронно-возбужденное состояние, и с этого начинается цепочка реакций, приводящая в конечном итоге к восстановлению углекислого газа до глюкозы. Суммарное уравнение реакции можно записать в виде



Для образования одной молекулы глюкозы, согласно этому уравнению, 24 раза должно произойти поглощение света хлорофиллом, и каждый раз хлорофилл отдает свой возбужденный электрон на восстановление CO_2 . Отдав свой электрон, хлорофилл приобретает свойства окислителя и стремится получить электрон обратно. Получает он электрон от молекулы воды с помощью сложной цепочки реакций, рассматриваемых в специальных курсах биохимии. Итоговое уравнение этой цепочки можно записать



Для получения 24 электронов такой процесс должен повториться 6 раз, т. е. на каждую молекулу глюкозы, полученную с помощью фотосинтеза, образуется 6 молекул O_2 . (В связи с тем что в целом процесс очень сложен и в нем существуют некоторые другие стадии, потребляющие энергию, на одну молекулу глюкозы расходуется не 24 кванта света, как следует из приведенного упрощенного рассмотрения, а 60 квантов.)

В качестве второго примера рассмотрим фотохимическую реакцию между двумя молекулами этилена. Поглощение кванта УФ-излучения приводит к переходу одного из электронов, участвующих в π -связи, с π -орбитали на π^* -орбиталь. Для определенности будем считать, что возбуждена вторая молекула этилена, т. е. два спаренных электрона находятся на орбитали π_1 , а по одному неспаренному электрону — на орбиталях π_2 и π_2^* (рис. 108). Как и в случае сближения невозбужденных молекул, перекрывание π_1 - и π_2 -орбиталей приводит к их перестройке в σ - и σ^* -орбитали молекулы циклобутана. Однако при фотохимической реакции на σ^* -орбиталь достаточно поместить один электрон, поскольку общее число электронов на исходных π -орбиталях равно трем. В то же время перекрывание π_1^* - и π_2^* -орбиталей, как уже указывалось в предыдущем параграфе, приводит к формированию еще одной пары σ - и σ^* -орбиталей. Поэтому электрон, находившийся на π_2^* -орбитали, может перейти на связывающую орбиталь. Следовательно, в целом число электронов на разрыхляющих орбиталях не изменяется, и поскольку речь идет о синхронном процессе, он в целом не требует существенного увеличения энергии электронов и может проходить с невысо-

ким энергетическим барьером. Таким образом, электронное возбуждение снимает запрет по орбитальной симметрии.

Мы рассмотрели случай, когда при атомах углерода находились только атомы H. Проведенные рассуждения не изменяются, если при атомах углерода будут другие заместители. Поэтому, например,

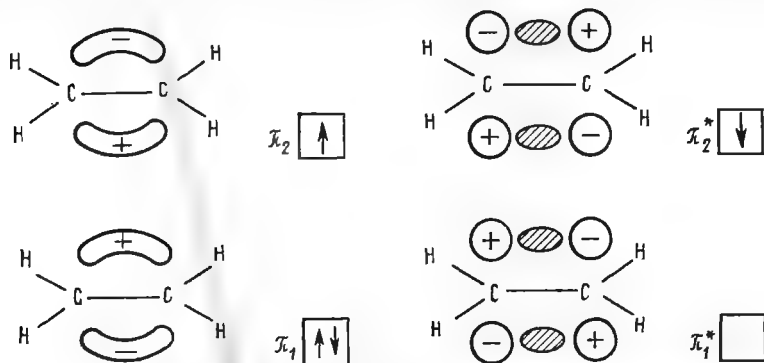
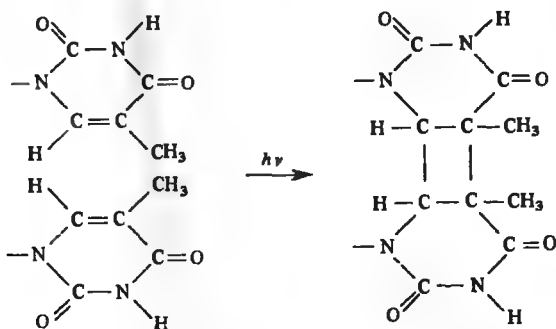


Рис. 108. Взаимодействие π - и π^* -орбиталей при сближении невозбужденной и возбужденной молекул этилена

при действии УФ-излучения могут объединиться в молекулу ДНК два остатка тимина



Этот процесс действительно происходит при действии ультрафиолетового излучения на нуклеиновые кислоты и является основной причиной повреждающего действия ультрафиолетовой радиации на ДНК и живой организм в целом.

Способность частиц поглощать видимое или ультрафиолетовое излучение слабо зависит от состояния термического возбуждения частиц. Поэтому распределение частиц по состояниям термического возбуждения играет незначительную роль в фотохимических реакциях. Следовательно, их скорость не должна существенно зави-

сеть от температуры, т. е. энергия активации фотохимических реакций близка к нулю. Это справедливо только для элементарной фотохимической реакции, т. е. для превращения электронно-возбужденной частицы. Если в результате фотохимической реакции возникают высоко реакционноспособные частицы (свободные атомы и свободные радикалы), то начинается сложное химическое превращение, включающее и нефотохимические (темновые) стадии. За счет темновых стадий, скорость которых может зависеть от температуры, последняя будет влиять и на процесс в целом.

ГЛАВА 20

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При проведении химического процесса одним из наиболее существенных является вопрос, как быстро происходит изучаемое превращение, насколько глубоко оно пройдет за некоторое определенное время, какое время нужно, чтобы провести его достаточно полно. Ответ на эти вопросы дает зависимость концентрации определяемого компонента реакции от времени, т. е. уравнение кинетической кривой накопления или расходования этого компонента. В настоящей главе на примере уравнения кинетических кривых простых реакций будут показаны подходы к выводу этих уравнений и пути их использования. Кроме того, будут обсуждены наиболее общие и широко используемые принципы получения уравнений кинетических кривых для сложных реакций.

§ 20.1. Односторонние реакции первого порядка

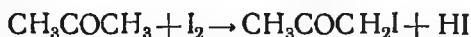
К реакциям первого порядка относятся мономолекулярные реакции, для которых, согласно (19.8), скорость пропорциональна концентрации реагирующих частиц. Однако по законам реакций первого порядка протекают и многие более сложные реакции.

Если, например, бимолекулярная реакция между частицами A_1 и A_2 проводится при большом избытке вещества A_2 , то его концентрация c_2 практически не изменяется в ходе превращения (ее относительное изменение мало). В этом случае кинетическое уравнение реакции может быть записано так:

$$v = k c_1 c_2 = (k c_2) c_1 = k_{\text{каж}} c_1,$$

где $k_{\text{каж}}$ — постоянная величина в рассматриваемом эксперименте (кажущаяся константа скорости в отличие от истинной константы скорости k).

Нередко по законам реакции первого порядка протекают многостадийные процессы. Так, в § 20.5 будет показано, что реакция ацетона с иодом



при обычно используемых концентрациях иода является реакцией первого порядка, скорость которой пропорциональна концентрации ацетона и не зависит от концентрации иода.

Выразим скорость реакции и концентрацию компонента, входящую в первую часть кинетического уравнения, через удельную химическую переменную x с помощью (11.15) и (11.14). Тогда (19.9) преобразуется к виду:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_A^\circ - x). \quad (20.1)$$

Здесь и в дальнейшем верхний индекс «0» относит концентрацию к начальному моменту времени. (Строго говоря, c_A надо было бы представить как $c_A^0 - ax$, где a — стехиометрический коэффициент исходного вещества A в стехиометрическом уравнении реакции; как правило, в реакциях первого порядка он равен единице.)

Записав (20.1) в виде

$$\frac{dx}{c_A^\circ - x} = k dt, \quad (20.2)$$

т. е. проведя разделение переменных, можно проинтегрировать обе части (20.2) соответственно от 0 до x и от 0 до t . В итоге получим

$$\ln \frac{c_A^\circ}{c_A^\circ - x} = kt \quad (20.3)$$

или после несложных преобразований

$$x = c_A^\circ (1 - e^{-kt}). \quad (20.4)$$

Отсюда, используя соотношение (11.14) для исходного вещества A и продукта реакции B (если их несколько, то поскольку они образуются в стехиометрических количествах, выражения для их концентрации одинаковы), получаем уравнения кинетических кривых:

$$c_A = c_A^\circ e^{-kt}; \quad (20.5)$$

$$c_B = c_A^\circ (1 - e^{-kt}), \quad (20.6)$$

или если из одной молекулы A образуется b молекул B , то

$$c_B = b c_A^\circ (1 - e^{-kt}).$$

Заметим, что уравнение для радиоактивного распада (2.4) совершенно аналогично уравнению, описывающему протекание химической реакции первого порядка.

Чтобы установить, относится ли химическое превращение к реакции первого порядка, удобно использовать логарифмическую форму уравнения (20.5): $\ln c_A = \ln c_A^0 - kt$. Согласно этому соотношению логарифм концентрации исходного вещества в реакции первого порядка убывает как линейная функция времени. Следовательно, если измерить c_A при нескольких разных значениях t и

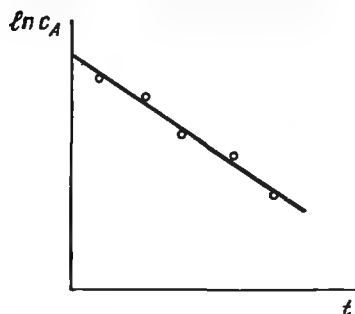


Рис. 109. Зависимость концентрации c_A исходного вещества от времени t для реакции первого порядка в координатах $\ln c_A - t$

представить полученные данные в виде графика, по оси ординат которого отложены значения $\ln c_A$, а по оси абсцисс — значения t , то для реакции первого порядка экспериментальные данные в пределах точности эксперимента должны оказаться на одной прямой (рис. 109). Если это так, то действительно протекает реакция первого порядка. Наоборот, когда экспериментальные данные в координатах $\ln c_A - t$ не располагаются на одной прямой, то можно заключить, что изучаемая реакция не относится к реакциям первого порядка и для нее нужно подбирать другое кинетическое уравнение.

Тангенс угла наклона прямой линии, изображенной на рис. 109, равен взятой со знаком минус константе скорости, т. е. последнюю можно определить графически. Однако константу скорости можно определить непосредственным вычислением из экспериментального значения c_A , соответствующего определенному моменту времени t . Для этого (20.5) удобно записать в виде, разрешенном относительно k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_A^0}{c_A} [\text{время}]^{-1}. \quad (20.7)$$

Пример 1. За 1 ч концентрация вещества А уменьшилась на 20%, т. е. стала равна 0,80 от начального значения. Следовательно, константа скорости реакции

$$k = \frac{1}{3600} \ln \frac{c_A^0}{0,8c_A^0} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Для реакции первого порядка с известной константой скорости (это означает, что она ранее была вычислена из экспериментальных данных) с помощью (20.5) или (20.6) нетрудно вычислить, сколь глубоко пройдет реакция за определенный отрезок времени, т. е. сколько останется непрореагировавшего вещества А или сколько образуется вещества В за этот отрезок времени.

Пример 2. Определим, на какую глубину пройдет реакция, константа скорости которой определена в предыдущем примере, за 4 ч. Глубина реакции может быть охарактеризована отношением c_B/c_A^0 , показывающим, какая доля А превратилась в В. Согласно (20.6)

$$\frac{c_B}{c_A^0} = 1 - \exp(-kT) = 1 - \exp(-6,2 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 3600) = 0,59.$$

Таким образом, реакция пройдет на 59%.

Можно, наконец, вычислить время, за которое реакция пройдет на определенную глубину, т. е. концентрация исходного вещества уменьшится до определенной доли от исходной. Для этого (20.5) удобно записать в виде, разрешенном относительно t :

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_A^0}{c_A}. \quad (20.8)$$

Заметим, что в реакции первого порядка это время не зависит от c_A^0 , т. е. от того, сколько вещества было взято для проведения реакции, так как в (20.8) входит только отношение начальной и конечной концентраций. В частности, время, в течение которого превращение пройдет наполовину, равно

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k}.$$

Величина $t_{1/2}$ называется временем полупревращения (при радиоактивном распаде это время называется периодом полураспада). Эта величина дает наглядное представление о временном масштабе процесса. Действительно, за каждый интервал $t_{1/2}$ концентрация исходного вещества падает в 2 раза, т. е. за $2t_{1/2}$ она упадет в 4 раза, за $3t_{1/2}$ — в 8 раз, за $7t_{1/2}$ — в $2^7 = 128$ раз (т. е. останется менее 1% А).

В заключение подытожим, какие задачи могут решаться с помощью уравнений кинетических кривых. Фактически речь идет о трех типах задач.

1. Решение вопроса, описывается ли кинетика исследуемой реакции предлагаемым кинетическим уравнением.

2. Нахождение константы скорости реакции из экспериментальных данных. Эта задача в химической кинетике называется *обратной задачей*.

3. Расчет кинетических кривых для заданных начальных концентраций компонентов с использованием известных констант скоростей (нахождение концентрации, соответствующей заданному времени или времени, соответствующему заданной концентрации, есть нахождение одной из точек этой кривой). Эта задача в химической кинетике называется *прямой задачей*.

Эти задачи остаются основными и для более сложных химических процессов.

§ 20.2. Односторонние реакции второго порядка

Рассмотрим реакцию, в которой участвуют два исходных вещества A_1 и A_2 с концентрацией c_1 и c_2 соответственно. Так как продукты образуются в стехиометрических соотношениях, то будем изучать накопление одного из продуктов В.

Кинетическое уравнение реакции (19.9) преобразуем, введя удельную химическую переменную x и выразив через нее скорость реакции по (11.15) и концентрации A_1 и A_2 по (11.14), считая стехиометрические коэффициенты равными единице:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_1^0 - x)(c_2^0 - x). \quad (20.9)$$

Это дифференциальное уравнение легко решается в общем виде. Однако займемся лишь двумя частными случаями, а именно случаем, когда $c_1^0 = c_2^0$ (обозначим эту начальную концентрацию обоих компонентов c^0), и случаем, когда $c_2^0 \gg c_1^0$.

В первом случае (20.9) можно переписать

$$\frac{dx}{dt} = k(c^0 - x)^2, \quad (20.10)$$

откуда $\frac{dx}{(c^0 - x)^2} = k dt$, или после интегрирования по t от 0 до t и по x от 0 до x

$$\frac{1}{c^0 - x} - \frac{1}{c^0} = kt.$$

Это выражение легко записать в виде, разрешенном относительно x :

$$x = \frac{(c^0)^2 kt}{1 + c^0 kt}.$$

Отсюда с учетом того, что $c_1 = c_2 = c^0 - x$; $c_B = x$, получим, что

$$c_1 = c_2 = \frac{c^0}{1 + c^0 kt}; \quad (20.11)$$

$$c_B = \frac{(c^0)^2 kt}{1 + c^0 kt}. \quad (20.12)$$

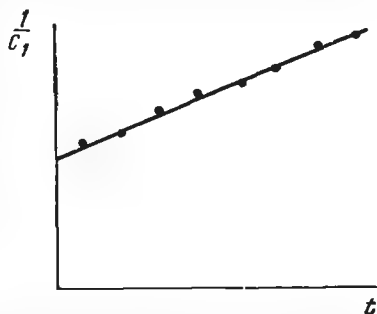
Эти уравнения дают решение прямой задачи, т. е. позволяют рассчитать концентрации компонентов в заданный момент времени или найти время, необходимое для того, чтобы реакция прошла на заданную глубину. В последнем случае соотношения (20.11) и (20.12) удобнее представить так:

$$t = \frac{1}{k} \frac{c^0 - c_1}{c^0 c_1} = \frac{1}{k} \frac{v_B}{c^0 (c^0 - c_B)}. \quad (20.13)$$

Выражение (20.11) преобразуется к виду

$$1/c_1 = (1/c^0) + kt.$$

Следовательно, в случае реакции второго порядка, проводимой при одинаковых концентрациях реагирующих веществ, экспериментальные данные о зависимости концентрации какого-либо из исходных веществ от времени в координатах $1/c_1 - t$ изобразятся точками, расположенными на одной прямой (рис. 110). Если это имеет место, то можно считать, что исследуемое превращение относится к реакции второго порядка. Если же экспериментальные данные дают в этих координатах нелинейную зависимость, то следует для изучаемой реакции подыскивать другое кинетическое уравнение.



Решение обратной задачи — вычисление константы скорости из экспериментальных данных может быть выполнено графически, так как тангенс угла наклона прямой, изображенной на рис. 110, равен константе скорости. Непосредственное вычисление константы скорости из экспериментальных данных может быть выполнено по формуле

Рис. 110. Зависимость концентрации c_1 исходных веществ от времени t для реакции второго порядка при одинаковой концентрации исходных веществ в координатах $1/c_1 - t$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c^0 - c_1}{c^0 c_1}. \quad (20.14)$$

Размерность константы скорости второго порядка, как видно из приведенного выражения, есть $[c]^{-1} [\text{время}]^{-1}$, а наиболее принятые единицы измерения л/(моль·с), или, что то же самое, $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Об этом уже шла речь при рассмотрении констант скоростей бимолекулярных реакций.

Пусть в реакции с участием веществ A_1 и A_2 , концентрации которых 0,1 М, за 1 ч образовалось 20% вещества В. Найдем константу скорости реакции. Если $c_B = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02$ М, то $c_1 = 0,08$ М и, согласно (20.14),

$$k = \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,02}{0,1 \cdot 0,08} = 6,94 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Рассчитаем теперь для этой реакции, сколько вещества В образуется за 4 ч. Для этого воспользуемся формулой (20.12)

$$c_1 = \frac{0,1}{1 + 0,1 \cdot 6,94 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 3600} = 0,05 \text{ М}.$$

Таким образом, превращение пройдет на 50%.

Найдем время, необходимое для превращения на 99%. Этому соответствует $c_1=0,01$; $c^0=0,001$ М. Согласно (20.13)

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{c^0 - c_1}{c^0 c_1} = \frac{1}{6,94 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{0,099}{0,1 \cdot 0,001} = 1,426 \cdot 10^8 \text{ с} = 396 \text{ ч.}$$

Из (20.3) нетрудно оценить время, которое необходимо, чтобы реакция второго порядка прошла на 50%, т. е. чтобы c_1 стало равным $0,5 c^0$. Из условия

$$\frac{\frac{c^0}{1 + c^0 k t_{1/2}}}{\frac{c^0}{2}} = \frac{c^0}{2} \text{ получаем}$$

$$t_{1/2} = 1/c^0 k. \quad (20.15)$$

Таким образом, в реакции второго порядка время полупревращения, а тем самым и временной масштаб реакции определяются не самой величиной константы скорости, а ее произведением на начальную концентрацию реагирующих веществ. Например, для только что рассмотренной реакции с $k=6,94 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $c^0=0,1$ М

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c^0} = \frac{1}{6,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 144 \cdot 10 \text{ с} = 4 \text{ ч.}$$

Для этой же реакции, если проводить ее при начальных концентрациях $0,01$ М, время полупревращения возрастет в 10 раз и станет равным 40 ч.

Реакции второго порядка значительно медленнее достигают глубоких степеней превращения, чем реакции первого порядка с таким же периодом полупревращения. Подсчитаем отношение времени, необходимого для 99% превращения, к времени полупревращения для реакции второго порядка в случае одинаковых начальных концентраций реагирующих веществ. Из (20.13) следует, что

$$t_{0,99} = \frac{1}{k} \frac{c^0 - 0,01c^0}{c^0 \cdot 0,01c^0} = \frac{99}{k c^0}.$$

Сравнение с (20.15) показывает, что $t_{0,99}/t_{1/2}=99$, в то время как для реакции первого порядка это отношение равно $6,64$.

Теперь рассмотрим второй предельный случай, когда A_2 находится в большом избытке по сравнению с A_1 . Тогда превращение A_1 проходит в соответствии с законами реакций первого порядка, причем кажущаяся константа скорости

$$k_{\text{каж}} = k c_2. \quad (20.16)$$

Она может быть найдена из кинетической кривой расходования A_1 или накопления В методами, описанными в предыдущем параграфе для реакций первого порядка. Поделив $k_{\text{каж}}$ на c_2 , по (20.16) находится истинная константа скорости k . Заметим, что $k_{\text{каж}}$ в пределах точности эксперимента постоянна в каждом отдельном эксперименте по всему ходу кинетической кривой. Однако если возьмем какой-либо другой, тоже достаточно большой избыток вещества A_2 , т. е. проведем опыт с другой концентраци-

ей c_2 , то получим соответственно и другую кажущуюся константу скорости.

В соответствии с (20.8) и (20.16) время полупревращения для реакции второго порядка, протекающей при избытке реагента A_2 , $t_{1/2} = 0,693/kc_2$, т. е. и в этом случае временной масштаб реакции определяется не самой константой скорости k , а ее произведением на концентрацию реагента, в данном случае того, который находится в избытке. Поэтому реакции второго порядка могут быть существенно замедлены путем уменьшения концентрации компонентов. Например, реакция с константой скорости $1 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при одинаковых концентрациях компонентов, равных 1 М , будет в соответствии с (20.15) иметь время полупревращения 1 с , т. е. будет протекать достаточно быстро. При концентрациях 10^{-6} М эта же реакция будет иметь время полупревращения 10^6 с (11,5 сут), т. е. будет развиваться очень медленно.

§ 20.3. Обратимые реакции первого порядка

В качестве несколько более сложного примера рассмотрим кинетику обратимой реакции первого порядка



Константы скорости прямой и обратной реакции обозначим через k^+ и k^- . На этом примере впервые сталкиваемся с процессом, в котором изменение концентрации компонентов складывается из скорости двух процессов — образования и расходования компонентов. Обозначая скорости прямой и обратной реакции через v^+ и v^- , можно написать для изменения концентрации c_A :

$$\frac{dc_A}{dt} = v^- - v^+ = k^- c_B - k^+ c_A. \quad (20.17)$$

Так как

$$c_A + c_B = c_A^0 \quad (20.18)$$

(в принципе реакция может изучаться в условиях, когда в начальный момент времени присутствуют оба компонента; ограничимся случаем, когда $c_B^0 = 0$), то (20.17) можно привести к виду

$$\frac{dc_A}{dt} = (k^+ + k^-) c_A - k^- c_A^0. \quad (20.19)$$

Перепишем (20.19) в виде

$$\frac{dc_A}{(k^+ + k^-) c_A - k^- c_A^0} = dt$$

и проинтегрируем от 0 до t :

$$\frac{1}{k^+ + k^-} \ln \frac{k^+ c_A^0}{(k^+ + k^-) c_A - k^- c_A^0} = t. \quad (20.20)$$

Решая (20.20) относительно c_A , получаем уравнение кинетической кривой для А в виде

$$c_A = \frac{k^-}{k^+ + k^-} c_A^0 + \frac{k^+}{k^+ + k^-} c_A^0 e^{-(k^+ + k^-) t}. \quad (20.21)$$

Подставляя (20.21) в (20.18), будем иметь уравнение кинетической кривой для В:

$$c_B = \frac{k^+}{k^+ + k^-} c_A^0 [1 - e^{-(k^+ + k^-) t}]. \quad (20.22)$$

Выражения (20.21) и (20.22) позволяют при известных k^+ и k^- рассчитать концентрации c_A и c_B при определенном времени t . С помощью (20.20) вычисляется время, необходимое для проведения реакции на определенную глубину. В совокупности эти три выражения дают решение прямой задачи для обратимой реакции первого порядка.

Из (20.21) и (20.22) следует, что с увеличением времени (т. е. при $t \rightarrow \infty$) величины c_A и c_B стремятся к предельным значениям:

$$c_A^\infty = \frac{k^-}{k^+ + k^-} c_A^0; \quad c_B^\infty = \frac{k^+}{k^+ + k^-} c_A^0. \quad (20.23)$$

Вспомним теперь, что отношение констант скоростей прямой и обратной реакций есть константа равновесия реакции K . Из (20.23) следует, что

$$\frac{c_B^\infty}{c_A^\infty} = \frac{k^+}{k^-} = K. \quad (20.24)$$

Следовательно, отношение концентраций c_B/c_A стремится по ходу реакции к величине константы равновесия, а сами c_B и c_A — к равновесным значениям.

Итак, если в односторонних реакциях концентрация исходного вещества (в реакциях первого порядка) или концентрация одного из исходных веществ (в реакциях второго порядка при избытке одного из реагирующих веществ) стремится к нулю, то в обратимой реакции она стремится к некоторой конечной величине — равновесной концентрации. Реакция останавливается, не дойдя до конца. Обратное утверждение неверно. Если реакция остановилась, не дойдя до конца, нельзя заключить, что она дошла до равновесия. Существует ряд других причин остановки реакции. Например, превращение А в В может проходить под действием некоторого катализатора, присутствующего в растворе. Если по

каким-то причинам катализатор в ходе реакции выходит из строя, реакция может остановиться, не дойдя до равновесия. При добавлении свежей порции катализатора реакция снова пойдет. Поэтому необходим критерий, позволяющий установить, что остановка реакции обусловлена равновесием (т. е. установить, что реакция обратима). Наиболее убедительный критерий — достижение того же состава конечной смеси с другой стороны, т. е. исходя из вещества В. Константа равновесия, т. е. отношение равновесных концентраций А и В, не зависит от того, каким путем было достигнуто положение равновесия, в частности не зависит от того, исходим из вещества А или вещества В. Поэтому кинетические кривые для А должны прийти в обоих экспериментах к одному пределу, как это показано на рис. 111. То же относится и к кинетическим кривым для вещества В.

Решение обратной задачи в случае обратимой реакции — более сложно, чем для односторонних реакций, так как требует нахождения из кинетических кривых двух констант скоростей k^+ и k^- . Способ их нахождения можно найти в любом курсе химической кинетики. Проблема значительно упрощается, если реакцию удастся довести до равновесия и тем самым определить константу равновесия, которую иногда можно рассчитать и из термодинамических данных. В этом случае уравнение (20.21) с помощью (20.23) нетрудно преобразовать в линейную форму:

$$\ln \frac{c_A - c_A^\infty}{c_A^0 - c_A^\infty} = -(k^+ + k^-)t,$$

которая является обобщением уравнения (20.3) для односторонней реакции. Представив экспериментальные данные графически в соответствующих координатах, из наклона прямой линии легко найти сумму констант скорости прямой и обратной реакций, а зная их сумму и отношение (20.24) — рассчитать k^+ и k^- по отдельности.

В заключение еще раз подчеркнем, что разделение реакций на односторонние и обратимые условно. Строго говоря, обратимы все реакции. Отнесение реакции к категории односторонних означает, что равновесие настолько сдвинуто в сторону продуктов, что либо вообще нельзя обнаружить примесь исходных веществ

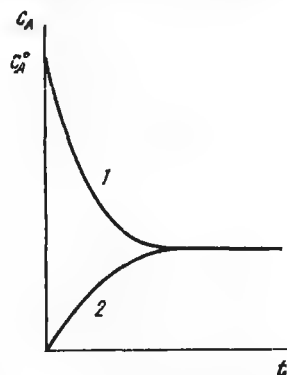


Рис. 111. Кинетическая кривая $c_A(t)$ обратимой реакции первого порядка при начальных концентрациях:

$$1 - c_A = c_A^0, \quad c_B = 0; \quad 2 - c_A = 0, \quad c_B = c_A^0$$

с помощью имеющейся экспериментальной техники, либо интересующая экспериментатора точность измерений такова, что можно этой примесью пренебречь. Тем самым не исключено, что реакцию, которая вначале описывалась как односторонняя, в дальнейшем, если потребуется большая точность, нужно рассматривать как обратимую.

§ 20.4. Сложные реакции

К сложным реакциям относятся все реакции, протекающие более чем в одну элементарную стадию. Одним из простейших примеров сложной реакции является превращение молекулы А в молекулу В через образование некоторого *промежуточного соединения* Р:



Так как соединение Р может быть как достаточно устойчивой молекулой, так и ионом или свободным радикалом, то в общем случае оно называется *промежуточной частицей*. Промежуточная частица Р является продуктом первой стадии и одновременно исходным реагентом второй стадии. Такие стадии в химической кинетике называют *последовательными*.

Для любого из трех компонентов рассматриваемого сложного химического превращения можно написать кинетическое уравнение. При этом следует учесть, что промежуточная частица Р одновременно образуется из А по реакции первого порядка с константой скорости k_1 и расходуется по реакции первого порядка с константой скорости k_2 . Поэтому кинетические уравнения запишутся в виде

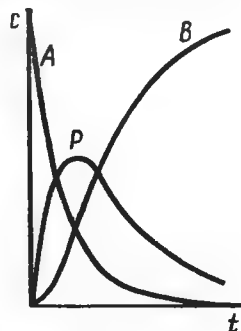
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]; \quad \frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_2[P]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_2[P]. \quad (20.26)$$

Для нахождения уравнений кинетических кривых в этом случае приходится решать систему дифференциальных уравнений. Одно из них можно заменить уравнением материального баланса, которое учитывает, что взамен каждой исчезнувшей молекулы А появляется частица Р, а взамен каждой исчезнувшей частицы Р появляется молекула В. Следовательно, $[A] + [B] + [P] = [A]_0$, где $[A]_0$ — начальная концентрация А в момент времени, когда Р и тем более В еще отсутствуют.

Здесь не будет рассматриваться решение приведенной системы дифференциальных уравнений, его можно найти в любом учебнике по химической кинетике. Ограничимся качественным анализом вида кинетических кривых процесса (20.25).

Видно, что первое уравнение есть обычное уравнение для реакции первого порядка. Поэтому кинетическая кривая для А будет монотонно убывающей кривой. Поскольку по ходу реакции

уменьшается концентрация A , то уменьшается и скорость реакции, т. е. абсолютное значение тангенса угла наклона касательной к кривой. Такие кривые обращены выпуклостью вниз (рис. 112). Скорость накопления $[P]$ в начальный момент времени, когда P еще отсутствует и $[A] = [A]^0$, есть положительная величина. Следовательно, концентрация $[P]$ возрастает во времени. Однако производная от концентрации по времени при этом падает, поскольку в правой части (20.26) уменьшается первый член (из-за расхода A) и увеличивается по модулю второй член (из-за накопления P). Следовательно, в некоторый момент времени эти два члена будут равны, производная $d[P]/dt$ обратится в нуль и дальнейшее накопление P остановится. Поскольку A при этом будет продолжать расходоваться, то вслед за этим второй член станет по абсолютной величине больше первого, производная $d[P]/dt$ станет отрицательной и концентрация $[P]$ начнет убывать. Таким образом, кинетическая кривая промежуточного соединения проходит через максимум (рис. 112). Это новый тип кинетической кривой, который не встречался у ранее рассмотренных реакций простых типов.



Наконец, концентрация B будет непрерывно возрастать. Вначале скорость накопления B , т. е. производная $d[B]/dt$ равна нулю, так как P в реакционной смеси отсутствует. По мере накопления P скорость образования B возрастает, растет и угол наклона касательной, и кривая имеет вид, представленный на рис. 112. Про такие кривые говорят, что они имеют участок с начальным ускорением. Кинетические кривые такого вида также не встречаются у реакций простых типов. Их называют S-образными или кривыми автокаталитического типа (они впервые были обнаружены у реакций, которые в качестве одного из продуктов производят вещество, являющееся катализатором реакции). По мере увеличения концентрации катализатора скорость реакции возрастает и, следовательно, реакция идет с ускорением.

Рис. 112. Кинетические кривые компонентов реакции $A \rightarrow P \rightarrow B$

В химической практике часто встречаются ситуации, когда какое-либо вещество участвует одновременно в нескольких реакциях. Такие реакции называются *параллельными*. Простейшим примером может служить реакция вещества A_2 с неустойчивым веществом A_1 , которое параллельно распадается с константой скорости k_1 :



Если взять стехиометрическую смесь A_1 и A_2 , в конце реакции не получится 100%-ное превращение A_2 в B . Не хватит вещества

A_1 , которое частично израсходуется на побочную реакцию первого порядка. Таким образом, исследуя кинетику реакции по накоплению В или расходованию A_2 , можно зарегистрировать через определенное время прекращение (остановку) реакции при наличии непрореагировавшего A_2 . Повысить степень превращения можно, если взять некоторый избыток A_1 по сравнению с A_2 . Однако, как показывает строгий математический анализ процесса, в реакционной

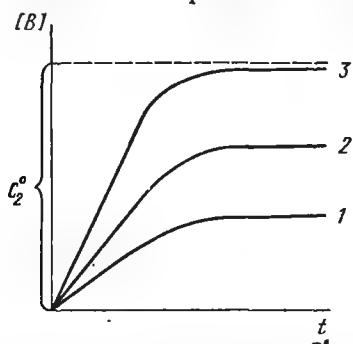


Рис. 113. Кинетические кривые накопления продукта реакции $A_1 + A_2 \rightarrow B$ при параллельном разложении A_1 и при начальной концентрации A_2 c_2^0 для трех возрастающих начальных концентраций A_1 : $c_{(1)}^0 < c_{(2)}^0 < c_{(3)}^0$

смеси всегда останется некоторое количество непрореагировавшего A_2 , тем меньше, чем больше взято A_1 . На рис. 113 показано, как выглядят кинетические кривые накопления В при разных соотношениях начальных концентраций A_1 .

Рассмотренный случай иллюстрирует, по крайней мере, два важных для химии положения.

1. Превращение некоторого вещества в интересующий исследователя продукт реакции может быть не количественным из-за протекающих в той же смеси параллельных реакций, в которых участвует либо само это вещество, либо другие взаимодействующие с ним компоненты реакционной смеси. Эти нежелательные параллельные реакции называют *побочными*.

2. В реакции с участием двух компонентов, осложненной побочными превращениями какого-либо из компонентов, степень превращения одного из компонентов в интересующий химика продукт реакции можно увеличить, используя избыточные количества второго компонента.

§ 20.5. Квазистационарное и квазиравновесное приближения

Концентрация промежуточных частиц в ходе реакции достигает максимального значения и далее начинает падать. Это обусловлено прежде всего уменьшением концентрации исходного вещества, что приводит к уменьшению скорости образования промежуточных частиц. Действительно, если проводить реакцию в открытой системе, причем так, чтобы концентрация А в реакции (20.25) поддерживалась неизменной, равной $[A]^0$, то (20.26) следовало бы записать в виде

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A]^0 - k_2[P].$$

Следовательно,

$$\frac{d[P]}{k_1[A]^0 - k_2[P]} = dt.$$

Интегрируя от 0 до t с учетом, что при $t=0$ $[P]=0$, получаем после несложных преобразований

$$[P] = \frac{k_1[A]^0}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}). \quad (20.27)$$

Таким образом, за время порядка нескольких единиц $1/k_2$ концентрация P достигла бы предельного значения и практически перестала бы изменяться. Это постоянство концентрации P в данном случае отнюдь не связано с достижением химического равновесия при прекращении процесса. Оно обусловлено равенством скоростей образования P и его дальнейшего превращения. Такой режим протекания процесса называется *стационарным*. По смыслу он напоминает ситуацию, которая устанавливается в ванне, если в нее с постоянной скоростью льется вода из крана и с той же скоростью вытекает вода через нижний слив.

Вернемся теперь к закрытой системе, в которой проходит реакция (20.25), но рассмотрим случай, когда k_2 достаточно велика, и максимальная концентрация промежуточной частицы достигается, если относительное изменение концентрации исходного вещества очень мало. Это математически эквивалентно варианту, рассмотренному для открытой системы, т. е. накопление P можно описывать тем же уравнением (20.27). Следовательно, за короткое время, в течение которого содержание исходного вещества практически не изменилось, устанавливается равенство скорости образования и дальнейшего превращения промежуточных частиц P . Так как реакция превращения A и P все же идет, и концентрация A хоть и медленно, но падает, такой режим является не совсем стационарным и его принято называть *квазистационарным*.

Подчеркнем два важных условия, которые должны выполняться, чтобы процесс мог считаться квазистационарным по концентрации промежуточной частицы. Во-первых, время достижения квазистационарного режима должно быть коротким по сравнению со временем развития процесса в целом. Это время определяется константой скорости дальнейшего превращения промежуточной частицы. Значит, эта частица должна быть очень активна в своем дальнейшем превращении (или дальнейших превращениях). Отсюда условие квазистационарности может быть применено только к активным промежуточным частицам.

Во-вторых, было предположено, что максимальная концентрация промежуточных частиц достигается к моменту, когда концентрация исходных веществ практически не изменилась. Но ведь промежуточные частицы образуются из исходных веществ. Мало-

му изменению концентрации последних может соответствовать только очень малая (меньшая, чем само изменение) квазистационарная концентрация промежуточных частиц. Следовательно, условие квазистационарности применимо только к частицам, которые накапливаются в концентрациях, пренебрежимо малых по сравнению с концентрациями исходных веществ.

Если применять условия квазистационарности, т. е. положить, что на основном протяжении процесса можно пренебречь производной от концентрации промежуточной частицы по времени, то можно приравнять скорость образования и скорость расходования промежуточных частиц и, следовательно, получить вместо одного дифференциального уравнения алгебраическое уравнение. Например, полагая в (20.26)

$$k_1[A] = k_2[P],$$

получим алгебраическое выражение, позволяющее выразить концентрации активных промежуточных частиц через концентрации исходных частиц. В данном случае

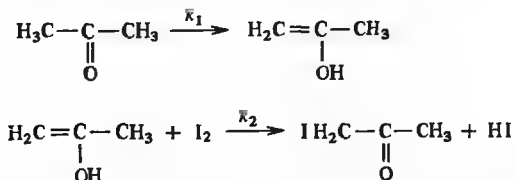
$$[P] = k_1[A]/k_2.$$

Подставляя это выражение в кинетическое уравнение для продукта В, найдем, что

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[P] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [A] = k_1[A].$$

Таким образом, скорость реакции зависит только от одной из констант скоростей, от k_1 . В подобных случаях, когда кинетика реакции зависит от значения константы скорости только одной стадии, такая стадия называется *лимитирующей* (стадией, определяющей скорость).

В качестве примера можно привести реакцию ацетона с иодом. Она состоит из двух стадий



Условие квазистационарности для активной промежуточной частицы — енольной формы ацетона — запишется в виде

$$k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = k_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3][\text{I}_2]$$

а кинетическое уравнение для накопления продукта реакции — иод-ацетона как

$$v = k_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3][\text{I}_2].$$

Следовательно,

$$v = k_1 [\text{CH}_3\text{COCH}_3],$$

т. е. реакция протекает со скоростью, пропорциональной концентрации ацетона, и не зависит от концентрации иода. Это кинетическое уравнение является приближенным — оно верно лишь при не слишком маленьких концентрациях иода. В противном случае нарушится условие квазистационарности процесса и приведенное рассуждение будет неверным.

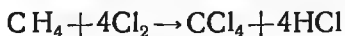
Частным случаем квазистационарного приближения является *квазиравновесное* приближение. Оно наблюдается, если одна из стадий процесса обратима, причем равновесие устанавливается чрезвычайно быстро. Тогда можно считать, что на протяжении всей реакции между компонентами этой стадии сохраняется равновесие, т. е. они присутствуют в равновесных концентрациях.

ГЛАВА 21

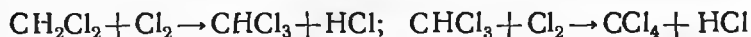
МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химики гораздо чаще сталкиваются со сложными многостадийными реакциями, чем с простыми, протекающими в одну элементарную стадию. Это обусловлено двумя основными причинами.

Во-первых, многие реакции проходят с участием нескольких (более двух) молекул исходных веществ. В качестве примера приведем реакцию метана с хлором, которая при избытке хлора в конечном итоге приводит к образованию тетрахлорида углерода:



Чтобы такая реакция проходила в одну стадию, необходимо одновременное соударение пяти частиц, должным образом ориентированных друг относительно друга. Это событие крайне мало вероятно. Реально процесс идет как ступенчатое замещение атомов H на атомы Cl:



В ходе этой реакции накапливаются в определенном количестве промежуточные соединения — хлорметил (CH_3Cl), хлорметилен (CH_2Cl_2) и хлороформ (CHCl_3). Если реакционную смесь, приготовленную из CH_4 и Cl_2 , через некоторое время резко охладить, чтобы прекратить дальнейшее развитие процесса, то в смеси в определенных соотношениях будут обнаружены все четыре

хлорпроизводных метана. То же получится, если в реакционную смесь ввести менее четырех молей хлора на один моль метана и довести реакцию до конца, т. е. до полного израсходования хлора. В конечной реакционной смеси обнаружатся все четыре хлорпроизводных, которые в отсутствие Cl_2 являются устойчивыми химическими веществами.

Во-вторых, реакция с участием одного компонента или двух компонентов, реагирующих в соотношении 1:1, может оказаться сложной, если прямое превращение связано с преодолением высокого энергетического барьера и существует другой путь с существенно более низким барьером. Новый путь может возникнуть лишь при появлении новых частиц, а низкий барьер на этом новом пути означает, что эти частицы легко вступают в реакцию, т. е. химически активны. Поэтому многие процессы, описываемые простым стехиометрическим уравнением, являются сложными, поскольку протекают не путем прямого взаимодействия между молекулами исходных веществ, а с помощью активных промежуточных частиц. В этой главе рассматриваются основные типы механизмов таких реакций.

§ 21.1. Основные типы механизмов реакций с участием промежуточных частиц

Будем рассматривать возможные типы механизмов на примере некоторой реакции между двумя молекулами



Естественно, что существует некоторая малая вероятность протекания этой реакции как элементарной со скоростью $v_0 = k_0[\text{A}_1][\text{A}_2]$. Наличие второго, сложного пути связано с превращением одной из частиц, например A_1 , в некоторую химически более активную частицу A_1^* , которая, реагируя с A_2 , дает тот же конечный продукт, например B_1 , но существенно быстрее —



B_2 может образоваться в этой же ситуации, а может и в предыдущей. Естественно, что не все молекулы A_1 сразу же переходят в A_1^* . Наоборот, так как A_1^* — активная промежуточная частица, то ее концентрация чаще всего квазистационарна и поэтому мала. Скорость реакции (21.2)

$$v_1 = k_1[\text{A}_1^*][\text{A}_2].$$

Следовательно, отношение скоростей одностадийной реакции (21.1) и реакции (21.2)

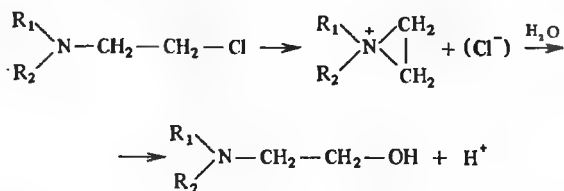
$$v_1/v_0 = k_1[\text{A}_1^*]/k_0[\text{A}_1].$$

На этом основании можно заключить, что реакция A_1 с A_2 будет протекать как сложная реакция с участием активных промежуточных частиц, если выполняется неравенство

$$k_1/k_0 \gg [A_1]/[A_1^*],$$

т. е. если выигрыш в величине константы скорости при переходе к реакции (21.2) превосходит проигрыш в концентрации, связанный с тем, что один из участников реакции присутствует в низкой концентрации.

Примерами таких реакций являются иодирование ацетона (20.5) (в ходе которого роль активной промежуточной частицы играет енольная форма ацетона) и алкилирование хлорэтилaminaми — соединениями, содержащими группу $>N-CH_2-CH_2-Cl$. Такие соединения, в частности, реагируют с нуклеиновыми кислотами, повреждая их и препятствуя тем самым росту клеток. Поэтому некоторые производные этого типа используют в медицине для подавления роста опухолей. В результате наличия в этих соединениях атома азота с неподеленной парой электронов они легко претерпевают внутримолекулярное превращение с вытеснением иона хлора и образованием циклического производного иона аммония — этилениммониевого катиона (A_1^*). Имея положительный заряд и напряженный трехчленный цикл, в котором углы резко искажены по сравнению с характерными для sp^3 -гибридных C и N^+ углами 109° , этилениммониевые катионы чрезвычайно активно реагируют с самыми разнообразными нуклеофилами, например с водой. В результате проходит гидролиз хлорэтилamina по схеме



причем образование A_1^* является лимитирующей стадией.

Однако такие простые двустадийные механизмы не типичны для образования активных промежуточных частиц, поскольку это может быть только при наличии у одного из компонентов реакции некоторых специфических особенностей строения, благоприятствующих превращению в активные частицы. В приведенных примерах этими особенностями были способность ацетона к образованию енольной формы или наличие у хлорэтилaminов близко расположенных атомов галогена и азота.

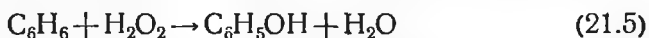
Чрезвычайно широкие возможности для получения активных промежуточных частиц открываются при использовании дополнительных специально подобранных компонентов. Имеется два ос-

новых пути использования этих дополнительных компонентов, основанных на двух фундаментальных явлениях химической кинетики — индукции и катализе.

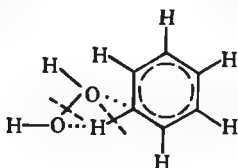
Некоторое вещество X может вступать в реакцию с A_1 , переводя его в активное производное, а само оно при этом превращается практически необратимо в какой-то продукт Y, т. е. расходуется:



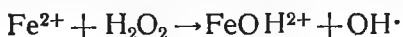
В качестве примера приведем реакцию окисления бензола в фенол при низкой температуре пероксидом водорода. Стехиометрическое уравнение реакции



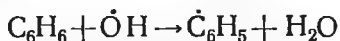
Такая реакция должна идти с синхронным разрывом двух существующих и образованием двух новых связей в четырехчленном циклическом активированном комплексе



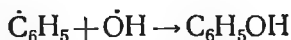
что связано с преодолением высокого энергетического барьера. Поэтому прямое взаимодействие компонентов практически не приводит к образованию продуктов реакции (21.5). Если добавить в эту смесь соль железа (II), то в результате реакции



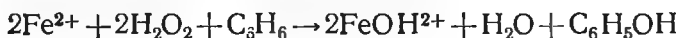
($FeOH^{2+}$ представляет собой ион OH^- в координационной сфере иона Fe^{3+}) образуется свободный радикал $\dot{OH}$, который легко (через линейный трехчленный активированный комплекс) отрывает атом H у бензола



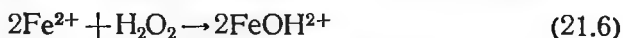
с образованием свободного фенила. Последний еще с одним радикалом $\dot{OH}$ дает фенол



В итоге происходит суммарный процесс



который представляет собой сумму реакции (21.5) и реакции окисления



В общем случае можно сказать, что с помощью элементарных стадий (21.3) и (21.4) осуществляется два химических превращения



(в рассмотренном химическом примере в превращении X в Y участвует один из компонентов первой реакции).

Реакции (21.5) и (21.6) или в общем случае реакции (21.7) и (21.8) называются *сопряженными реакциями*. Само явление заключается в том, что одна реакция вызывает протекание другой реакции, и получило название *химической индукции*. Вещество X (в рассмотренном химическом примере Fe^{2+}) называется *индуктором*.

Важная особенность химической индукции — возможность проведения реакции (21.7) с увеличением энергии Гиббса, т. е. $\Delta G_{п1} > 0$, если одновременно протекающая реакция (21.8) сопровождается изменением: $\Delta G_{п2} < -\Delta G_{п1}$. Суммарное изменение энергии Гиббса при этом

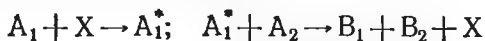
$$\Delta G_{п} = \Delta G_{п1} + \Delta G_{п2} < 0,$$

т. е. отрицательно, и такой процесс может протекать самопроизвольно.

Это свойство сопряженных реакций играет исключительно важную роль в живой природе. Например, синтез важнейших компонентов живой материи — белков и нуклеиновых кислот соответственно из аминокислот и нуклеотидов сопровождается существенным увеличением энергии Гиббса. Эти процессы становятся возможными потому, что протекают сопряженно с гидролизом аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), который сопровождается существенным уменьшением энергии Гиббса, перекрывающим ее рост при синтезе указанных полимеров. Наоборот, образование АТФ из продуктов ее гидролиза, сопровождающееся увеличением энергии Гиббса, происходит сопряженно с окислением органических соединений (идущим с существенным уменьшением энергии Гиббса).

Чрезвычайно широкое применение находит в химии и практически монополярное положение занимает в биологии способ проведения реакций, основанный на применении *катализаторов* — веществ, которые, будучи добавлены в реакционную смесь, способствуют переводу одного или обоих компонентов реакции в активные частицы, но в отличие от индукторов после совершения ре-

акции возвращаются в исходное состояние. Один из типичных вариантов проведения реакции между A_1 и A_2 с помощью катализатора X можно записать в виде



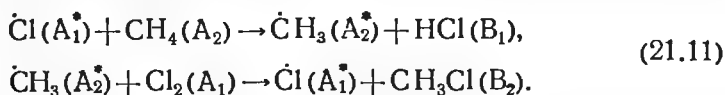
Само явление ускорения химической реакции с помощью вещества, которое в конце реакции остается в неизменном состоянии, называется *катализом*.

Поскольку при катализе единственным итогом процесса является превращение (21.1), катализатор может ускорить процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса, но не может в отличие от индуктора помочь осуществлению процесса, идущего с увеличением энергии Гиббса. С помощью катализатора реакция придет к тому же состоянию равновесия, к которому пришла бы и без катализатора, но только быстрее. Конкретные химические примеры катализа см. в § 21.2.

Во всех рассмотренных случаях частица A_1^* , вступив в реакцию с A_2 , теряет свою активность и для следующего акта химического превращения нужно новое рождение частицы A_1^* из исходного A_1 . Возможны, однако, такие реакции, когда активные производные могут давать обе частицы: A_2 , реагируя с A_1^* , переходит в A_2^* , а A_1 , реагируя с A_2^* , переходит в A_1^* , т. е.



Так проходят реакции H_2 с Cl_2 , CH_4 и промежуточных продуктов его хлорирования с Cl_2 . Для этого в системе должны появиться атомы Cl . Тогда



Одна частица A_1^* , поскольку она регенерируется, вызывает многократное протекание каждой из чередующихся реакций (21.9) и (21.10), т. е. целую цепочку превращений. Такие реакции называются *цепными реакциями* (см. § 21.3).

В заключение заметим, что возможности ускорения многих реакций путем протекания их через активные промежуточные частицы огромны, так как прямые реакции идут невообразимо медленно. Можно полагать, например, что энергия активации реакций, протекающих через четырехцентровый циклический активированный комплекс и запрещенных по орбитальной симметрии, по крайней мере, не ниже 150 кДж/моль. Следовательно, при стерическом факторе, равном единице, и факторе соударения $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ константа скорости при 300 К составит

$$k = 10^{10} \exp[-150\,000/(8,31 \cdot 300)] = 7,4 \cdot 10^{-17} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

что даже при концентрации реагирующих частиц 1 М соответствует времени полупревращения порядка 10^{16} с, т. е. порядка 3×10^8 лет. Ясно, что такого типа реакции, как прямое взаимодействие CH_4 с Cl_2 , могут рассматриваться как неосуществимые. В то же время в реакции (21.11) энергия активации составляет 56 кДж/моль и константа скорости есть величина порядка

$$k = 10^{10} \exp[-56\,000/(8,31 \cdot 300)] = 1,76 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Выигрыш в константе скорости за счет снижения энергетического барьера составляет 10^{17} , и даже если концентрация свободных атомов хлора будет на несколько порядков ниже, чем молекул хлора, сложный путь реакции будет преобладающим и практически единственным путем протекания процесса.

§ 21.2. Катализ

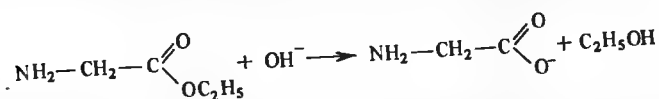
Как было показано в предыдущей главе, среди большого числа различных путей (механизмов) определенного термодинамически возможного химического процесса при заданных условиях практически реализуется только один из них — тот, скорость которого максимальна. При добавлении в систему катализатора его частицы вступают в обратимые взаимодействия с частицами реагирующих веществ, и в результате этого возникают новые механизмы химического процесса, скорость превращения по которым может на много порядков превышать скорость некаталитического превращения. В большинстве случаев эффект каталитического ускорения настолько велик, что без катализатора при тех же самых условиях реакция протекает неизмеримо медленно.

Действие катализаторов специфично — ускоряя определенную реакцию, катализатор может не оказывать никакого влияния на многочисленные другие реакции. Это означает, что для определенной реакции наилучшим, как правило, является определенный катализатор (или группа близких по свойствам катализаторов). Специфичность действия катализаторов имеет очень большое значение, так как она позволяет проводить химический процесс в желаемом направлении, т. е. в сторону увеличения скорости образования желаемых продуктов, если в системе термодинамически возможны несколько независимых химических превращений.

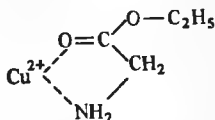
Катализ предоставляет уникальную возможность практически без затраты энергии и вещества увеличивать скорость химических превращений и поэтому чрезвычайно широко используется в химической промышленности. Способность катализаторов проводить химические реакции с большой скоростью в мягких условиях играет важнейшую роль в биологических системах.

Суть наиболее распространенного механизма действия катализаторов состоит в том, что активными промежуточными частицами являются комплексы или химические соединения реагирующих молекул (*субстратов*) с катализатором. Рассмотрим некоторые основные факторы, которые могут приводить к ускорению реакций в результате образования комплекса субстрата (или нескольких субстратов) с катализатором.

1. Катализатор может существенно повлиять на распределение электронной плотности в молекуле субстрата, сделав ее более благоприятной для протекания реакции. Поясним это на примере каталитического действия ионов меди на гидролиз этилового эфира аминокислотной кислоты. Эта реакция происходит в результате взаимодействия нуклеофильной частицы — иона OH^- со слабо электрофильным атомом углерода карбонильной группы



В комплексе с ионом меди Cu^{2+} образование координационной связи между Cu^{2+} и атомом азота аминогруппы (донора неподеленной пары электронов) благоприятствует возникновению дополнительной координационной связи с атомом кислорода карбонильной группы. В итоге образуется комплекс



В этом комплексе электронная плотность карбонильной группы существенно оттянута к положительному заряду на ионе меди и тем самым повышен положительный заряд на атоме С. Это существенно облегчает его атаку неподеленной парой электронов нуклеофильного компонента реакции.

2. Промежуточное взаимодействие одного из субстратов с катализатором может существенно понизить энергетический барьер реакции, устраняя запрет по орбитальной симметрии. Например, прямое взаимодействие молекул органических соединений с молекулярным водородом (гидрирование) запрещено по орбитальной симметрии точно так же, как реакция H_2 с Cl_2 (см. § 19.6). Однако H_2 может взаимодействовать с переходными металлами, например с палладием, поскольку запрет не распространяется на взаимодействие с d -орбиталями. Образующийся гидрид палладия без труда взаимодействует с органическими молекулами с освобождением металлического палладия. На этом основано широкое использование палладия как катализатора гидрирования.

3. В реакции с участием двух субстратов образование комплекса с катализатором может способствовать сближению и созданию благоприятной взаимной ориентации молекул субстратов. Прямое взаимодействие двух молекул связано с преодолением не только энергетического, но и своего рода «энтропийного» барьера, поскольку система проходит через высокоупорядоченное промежуточное состояние, в котором молекулы объединены в одну частицу — активированный комплекс — и определенным образом взаимно ориентированы. Этому состоянию соответствует существенное уменьшение энтропии. При образовании комплекса, если оно само не сопряжено с преодолением энергетического барьера, легко образуется система с пониженной энтропией. Затем в этом комплексе уже в результате мономолекулярной реакции, т. е. без дальнейшего значительного уменьшения энтропии, происходит химическая реакция, при которой преодолевается энергетический барьер. Таким образом, вместо одного барьера, характеризуемого одновременно и низкой энтропией, и высокой энергией, в присутствии катализатора система проходит оба барьера раздельно, причем вместо одного высокого преодолевается два низких. Это может ускорить реакцию на много порядков.

В зависимости от природы реакции и катализатора определяющую роль играет один из этих факторов или некоторые их комбинации.

Катализатор может находиться в одной фазе с субстратами; например, все они могут находиться в растворе. В этом случае говорят о *гомогенном катализе*. Рассмотренный гидролиз этилового эфира аминокислоты в присутствии солей меди — пример гомогенного катализа. Катализатор может образовать отдельную фазу (как правило, твердую). Тогда комплексы с субстратом образуются на поверхности раздела фаз, такой катализ называется *гетерогенным*. Примером гетерогенного катализа является любая реакция гидрирования органических соединений в присутствии переходного металла (например, палладия), который образует отдельную фазу. Гетерогенный катализ широко используется в промышленности. Его достоинство — отсутствие необходимости отделять продукты от катализатора после окончания процесса.

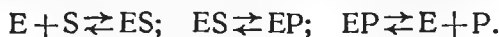
В живых организмах для проведения практически всех химических превращений кроме чрезвычайно быстрых реакций переноса протона используются специальные катализаторы — *ферменты* (или *энзимы*). Ферменты представляют собой белковые молекулы, которые в зависимости от типа катализируемой реакции либо сами выполняют функцию катализатора, либо работают в комплексе с ионом металла или каким-нибудь сложным органическим соединением. Например, пищеварительные ферменты трипсин и химитрипсин, выделяемые поджелудочной железой в кишечный тракт для переваривания белков, являются чисто белко-

выми катализаторами, а фермент, катализирующий разложение пероксида водорода (последний образуется в клетках в ходе некоторых окислительных реакций и его нужно немедленно утилизировать), содержит связанные с белком органические молекулы, включающие ион железа — так называемый гем.)

Кинетическое уравнение гомогенного каталитического процесса рассмотрим на примере реакции с одним субстратом S, который превращается в продукт P в присутствии катализатора E:



Эта схема написана в предположении, что реакция (21.13) практически необратима. Если необходимо учитывать обратное превращение, то схему можно переписать:



Простейший, очень часто используемый при изучении каталитических реакций способ проведения реакции предусматривает применение небольшого количества катализатора по сравнению с количеством субстрата. В этом случае можно считать, что концентрация субстрата в растворе в свободном состоянии [S] практически совпадает с полной концентрацией субстрата S, включающей также субстрат, находящийся в составе комплекса ES. Для двух реакций (21.12) и (21.13) можно написать систему из двух кинетических уравнений:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1^+ [E] [S] - k_1^- [ES] - k_2 [ES]; \quad (21.14)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES].$$

Согласно общим правилам составления систем кинетических уравнений сложных реакций необходимо дополнить эти два дифференциальных уравнения соотношениями материального баланса

$$[E] + [ES] = e_0; \quad [P] + [S] = s, \quad (21.15)$$

где e_0 — суммарная концентрация катализатора.

Поскольку ES — активная промежуточная частица, ее концентрацию можно считать квазистационарной, т. е. заменить дифференциальное уравнение (21.14) на алгебраическое:

$$k_1^+ [E] [S] - (k_1^- + k_2) [ES] = 0.$$

Следовательно,

$$\frac{[E] [S]}{[ES]} = \frac{k_1^- + k_2}{k_1^+}, \quad (21.16)$$

т. е. квазистационарные концентрации связаны между собой соотношением, сходным с уравнением равновесия

$$[E][S]/[ES] = K_1 = k_1/k_1^+.$$

Величина

$$K_M = (k_1^- + k_2)/k_1^+, \quad (21.17)$$

введенная впервые для описания реакций, катализируемых ферментами, известна как *константа Михаэлиса*. При условии $k_2 \ll \ll k_1^-$ константа Михаэлиса превращается в константу диссоциации комплекса катализатор — субстрат.

Из (21.16) и первого из условий материального баланса (21.15) с учетом (21.17) можно выразить $[ES]$ через суммарную концентрацию катализатора e_0 и суммарную концентрацию s субстрата в виде

$$[ES] = \frac{e_0}{1 + K_M/s}. \quad (21.18)$$

Следовательно, накопление продукта реакции P , т. е. собственно скорость реакции

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 e_0}{1 + K_M/s}. \quad (21.19)$$

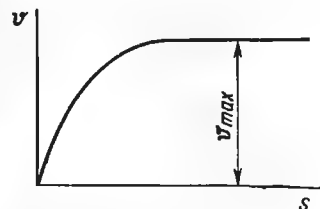


Рис. 114. Зависимость скорости реакции v от концентрации субстрата s по уравнению Михаэлиса

В данном случае нельзя применить к рассматриваемой реакции понятие порядка реакции, поскольку зависимость скорости от концентрации субстрата вообще не является степенной функцией. График функции $v(s)$ изображен на рис. 114. Видно, что значение v стремится к предельному значению $k_2 e_0$ при увеличении концентрации субстрата. Это предельное значение называют максимальной скоростью $v_{\max}$, и записывают (21.19) в виде

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/s}. \quad (21.20)$$

В таком виде это кинетическое уравнение известно как *уравнение Михаэлиса*.

Максимальная скорость

$$v_{\max} = k_2 e_0 \quad (21.21)$$

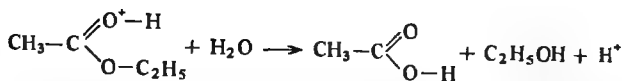
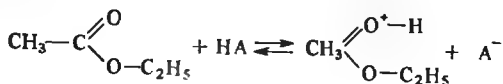
зависит только от концентрации катализатора и пропорциональна этой концентрации. Это и понятно — при большом избытке субстрата лимитирующим участником реакции является катализатор. Он в этих условиях находится полностью в форме комплекса с субстратом ES , и скорость процесса в целом определяется превращением этого комплекса.

Заметим, что хотя реакции, описываемой кинетическим уравнением Михаэлиса, нельзя приписать в целом какого-либо порядка, это можно сделать в двух предельных случаях. При только что описанной ситуации с большим избытком субстрата реакция имеет первый порядок по катализатору и нулевой по субстрату. При очень маленьких концентрациях субстрата, а именно при $s \ll \ll K_M$ в знаменателе (21.19) можно пренебречь единицей по сравнению с K_M/s , и кинетическое уравнение (21.19) превращается в

$$v = (k_2/K_M) e_0 s,$$

т. е. протекает реакция первого порядка как по катализатору, так и по субстрату.

С обратной картиной, когда лимитирующий участник реакции — субстрат, приходится сталкиваться при катализе кислотами. Кислоты катализируют реакции, как правило, путем перевода одного из субстратов, являющегося основанием, в протонированную форму, т. е. в сопряженную кислоту. Подобно присоединению иона металла, присоединение протона, создавая положительный заряд в определенной области молекулы, повышает ее электрофильные свойства и облегчает реакцию с нуклеофильным компонентом. Например, в кислой среде облегчается гидролиз сложных эфиров кислот, поскольку карбонильная группа протонируется и электронная плотность оттягивается от атома углерода, что облегчает последующее взаимодействие с нуклеофильной молекулой воды



При проведении реакций, катализируемых кислотами, либо используют высокие концентрации кислот, либо, если для реакции нужна не очень высокая концентрация ионов водорода, применяют буферные растворы с соответствующим значением рН. Здесь будет рассмотрен только последний случай.

Пусть реакция $\text{B}_1 + \text{B}_2 \rightarrow \text{C}$ ускоряется, если B_1 участвует в реакции в форме сопряженной кислоты B_1H^+ . Тогда

$$v = k_1 [\text{B}_1\text{H}^+][\text{B}_2].$$

Для реакций переноса протона, характеризующихся в обоих направлениях высокими значениями константы скорости, практически можно пользоваться квазиравновесным приближением, т. е.

считать, что сопряженные кислота и основание находятся в термодинамическом равновесии.

Равновесная концентрация протонированной формы B_1H^+ может быть выражена через суммарную концентрацию B_1 (обозначим ее c_1) в виде

$$[B_1H^+] = \frac{c_1}{1 + K_1/c_{H^+}},$$

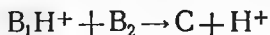
где K_1 — константа ионизации для сопряженной пары A_1/A_1H^+ . Обозначая $[B_2] = c_2$, получаем

$$v = \frac{k_1}{1 + K_1/c_{H^+}} c_1 c_2. \quad (21.22)$$

В этом случае кинетическое уравнение реакции соответствует реакции второго порядка с кажущейся константой скорости

$$k_{\text{каж}} = \frac{k_1}{1 + K_1/c_{H^+}}. \quad (21.23)$$

При этом кажущаяся константа скорости зависит от концентрации ионов водорода, т. е. от pH среды. Предельная (максимальная) скорость реакции может быть достигнута при заданных концентрациях субстратов повышением концентрации ионов водорода до значений, при которых $c_{H^+} \gg K_1$, и вторым слагаемым в знаменателе (21.23) можно пренебречь. В этом случае $k_{\text{каж}} = k_1$, т. е. равна истинной константе скорости бимолекулярной реакции



Из зависимости $k_{\text{каж}}$ от c_{H^+} , которую можно найти экспериментально, проводя реакцию при нескольких значениях pH и определяя каждый раз $k_{\text{каж}}$ методами, описанными в § 20.2, с помощью (21.23) можно определить одновременно значения k_1 и K_1 . Действительно, изображая полученные значения $k_{\text{каж}}$ на графике, по оси абсцисс которого откладывается $1/c_{H^+}$, а по оси ординат $1/k_{\text{каж}}$, в силу соотношения

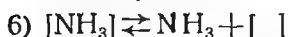
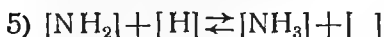
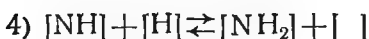
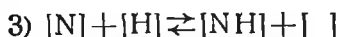
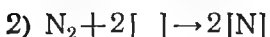
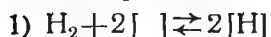
$$1/k_{\text{каж}} = 1/k_1 + (K_1/k_1)(1/c_{H^+})$$

получим прямую линию, которая будет на оси ординат отсекают отрезок, равный $1/k_1$, а на оси абсцисс — отрезок, равный $1/K_1$ (рис. 115). Последнее следует из того, что прямая пересечет ось абсцисс, когда ордината обратится в нуль, т. е. $1/k_{\text{каж}} = 0$. При этом из равенства нулю правой части следует, что $1 + (K_1/c_{H^+}) = 0$, т. е. абсцисса $1/c_{H^+} = -1/K_1$.

В гетерогенном катализе роль промежуточных активных форм играют поверхностные химические соединения, образующиеся при взаимодействии катализатора с реагирующими веществами. Эти

соединения не представляют собой отдельную объемную фазу, а образуются в результате хемосорбции молекул на поверхности катализатора. Таким образом, механизм гетерогенно-каталитических реакций является сложным и включает в себя стадии хемосорбции и десорбции, а также стадии, протекающие в поверхностном слое катализатора.

Например, при синтезе аммиака на промышленных металлических катализаторах протекают стадии диссоциативной адсорбции азота и водорода, стадии поверхностного гидрирования и стадии десорбции:



В этой схеме скобки без символа $[]$ обозначают активные места на поверхности катализатора, а $[\text{H}]$, $[\text{N}]$ и т. д. — хемосорбированные частицы. Лимитирующим этапом в этом процессе является стадия 2, так как при ее протекании разрывается весьма прочная связь в молекуле N_2 . Для разрыва этой связи необходимо, чтобы теплота диссоциативной хемосорбции азота была достаточно велика, т. е. достаточно высокими должны быть энергии связи атомарного азота с поверхностью катализатора. В то же время эти энергии не должны быть слишком велики, так как тогда будут затруднены последующие стадии с участием частиц $[\text{N}]$.

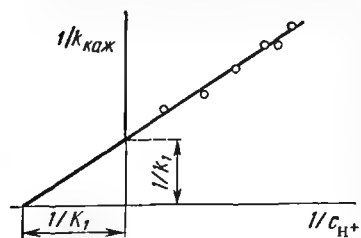


Рис. 115. Зависимость кажущейся константы скорости реакции, катализируемой кислотой, от концентрации ионов водорода c_{H^+}

Таким образом, одним из главных факторов, определяющих эффективность катализатора, является оптимальная энергия связи активных промежуточных частиц с поверхностью. Другим важным фактором является определенное геометрическое соответствие между строением реагирующих молекул и структурой поверхности катализатора, необходимое для образования активных поверхностных частиц.

Принципиальным отличием гетерогенных реакций от гомогенных является то, что химические процессы протекают не во всем объеме реагирующей системы, а сосредоточены на поверхности раздела фаз (при этом необходимо, чтобы транспорт реагирую-

щих частиц к поверхности за счет процессов переноса и отвода от нее продуктов реакции протекал достаточно быстро). В связи с этим при определении скорости гетерогенной химической реакции производную $d\xi/dt$ относят к единице площади поверхности и вместо соотношения (11.10) записывают

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}.$$

Для гетерогенно-каталитических реакций величину $\frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$ принято называть *удельной каталитической активностью*.

Для вывода кинетических уравнений гетерогенно-каталитических реакций применимы рассмотренные ранее (§ 20.5) принципы кинетики сложных реакций, однако в этом случае необходимо использовать не объемные, а поверхностные концентрации промежуточных частиц.

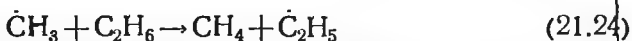
§ 21.3. Цепные реакции

В ходе цепной реакции каждая появившаяся в системе валентно-ненасыщенная частица — свободный атом или свободный радикал — вызывает целую цепочку превращений. Такой механизм довольно типичен для реакций с участием соединений элементов первых трех периодов периодической системы, у которых преобладают двухэлектронные связи. В газовой фазе, в которой редко приходится сталкиваться с гетеролитическими процессами, идущими, как правило, с участием заряженных частиц, преобладает цепной механизм химических превращений.

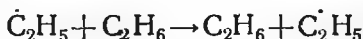
Если в системе возникают частицы, несущие свободную валентность, причем концентрация их невелика, то встреча таких частиц — событие достаточно редкое. Резко преобладают встречи таких частиц с молекулами исходных веществ. Но в результате такой встречи свободная валентность не может исчезнуть. В молекулах все электроны спарены, т. е. либо участвуют в образовании двухэлектронных связей, либо образуют неподеленные пары электронов. Следовательно, число их четное. У свободного атома или свободного радикала, как правило, имеется один неспаренный электрон. Следовательно, полное число электронов в нем нечетно. В сумме встретившиеся частицы имеют нечетное число электронов, и если они прореагировали друг с другом, то одна из образовавшихся частиц должна иметь нечетное число электронов, т. е. свободная валентность сохранится. Образуется новый свободный атом или свободный радикал. Далее все повторяется снова. Так как число разных валентно-ненасыщенных частиц, которые могут образоваться в некоторой определенной химической системе, ограничено, то через несколько превращений регенерируется первоначальный атом или свободный радикал, или один

из последующих. Возникнет регулярно повторяющийся цикл превращений.

Поясним сказанное на примере термического распада этана. При достаточно высокой температуре этан может с измеримой скоростью распадаться по связи C—C, менее прочной, чем связи C—H. При этом образуется два свободных радикала метила CH_3 . При встрече с молекулой этана CH_3 может легко оторвать атом H по реакции



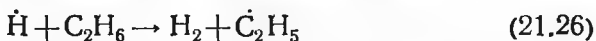
Образующийся свободный этил тоже может оторвать атом H от молекулы этана, но это приводит лишь к обмену атомом H между двумя частицами



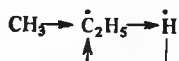
Наряду с этой реакцией, не приводящей к появлению новых частиц, свободный этил может претерпевать мономолекулярный распад



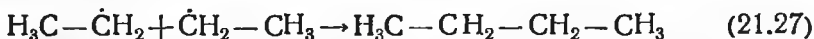
Опять с неизбежностью образуется валентно-ненасыщенная частица, в данном случае атом H. Последний может атаковать новую молекулу этана, что приводит к регенерации C_2H_5 :



В результате двух последних реакций одна молекула этана превращается в молекулу этилена и молекулу водорода с восстановлением одного из уже появившихся свободных радикалов. В данном случае это не тот свободный радикал, с которого началось рассмотрение, а следующий за ним. Схема последовательного перемещения неспаренного электрона может быть представлена в виде



Чередующиеся реакции (21.25) и (21.26) будут продолжаться до тех пор, пока не произойдет хотя и редкая, но тем не менее возможная и даже неизбежная встреча двух свободных радикалов, которые рекомбинируют в валентно-насыщенную молекулу. Например, два свободных этила могут при встрече образовать молекулу бутана



Цепь превращений, начатая когда-то свободным метилом, прекратится. Реакция в системе будет продолжаться лишь в случае,

если будут генерироваться новые свободные метилы, которые будут начинать новые цепи.

На основании изложенного можно заключить, что цепная реакция состоит из трех типов элементарных реакций: 1) реакции *зарождения цепи*, в результате которой появляются новые свободные атомы или свободные радикалы, 2) реакций *продолжения цепи*, в которых молекулы исходных веществ с помощью свободных атомов или свободных радикалов с сохранением свободной валентности перерабатываются в продукты реакции, 3) реакции *обрыва цепи*, приводящей к превращению активных валентно-ненасыщенных частиц в валентно-насыщенные или, по крайней мере, в частицы, не способные к продолжению цепи. В рассмотренном случае реакция $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$ представляет собой зарождение цепи. Реакции (21.25) и (21.26) вместе с реакцией (21.24) относятся к реакциям продолжения цепи. Каждая пара таких элементарных актов представляет собой одно звено цепи. Реакция (21.27) является реакцией обрыва цепи.

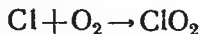
В результате существования обрыва цепей число звеньев в каждой цепи конечно. Естественно, что это число различно для разных цепей, развивающихся одновременно в некоторой реакционной смеси. Однако цепная реакция может быть охарактеризована средним числом звеньев, приходящихся на каждый свободный атом или свободный радикал, образовавшийся в результате реакции зарождения. Это число называется *длиной цепи*. Если длина цепи равна ν , а скорость реакции зарождения (т. е. число свободных радикалов, появившихся в единице объема в единицу времени) равна v_0 , то скорость накопления продуктов цепной реакции

$$v = v_0 \nu. \quad (21.28)$$

Это основное уравнение кинетики цепных реакций. В соответствии с этим уравнением можно регулировать скорость цепной реакции: ускорять реакцию, увеличивая скорость зарождения цепей, и замедлять ее, повышая вероятность обрыва цепи и тем самым уменьшая длину цепи.

Увеличить скорость зарождения цепи по сравнению с той естественной скоростью, с которой в ней образуются валентно-ненасыщенные частицы, можно либо с помощью физических воздействий — света, быстрых электронов, рентгеновского и гамма-излучения, либо с помощью добавок специальных веществ, легко образующих свободные радикалы. Часто, например, в качестве таких веществ используют пероксиды, имеющие не очень прочную связь O—O. Получение свободных атомов или свободных радикалов для зарождения цепей с помощью внешних воздействий называют *иницированием*. О фотохимическом иницировании реакции H_2 с Cl_2 см. § 11.3.

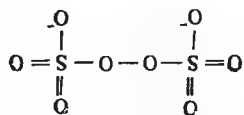
Ускорить обрыв цепей можно введением в реакционную смесь веществ, которые взаимодействуют со свободными атомами и свободными радикалами активнее, чем молекулы исходных веществ, но в результате взаимодействия дают частицы, не способные к реакции продолжения цепи. Такие вещества называются *ингибиторами* цепных свободно-радикальных реакций. По большей части это достаточно сложные органические молекулы. В качестве простого примера можно привести ингибирование кислородом реакции Cl_2 с водородом или метаном. Кислород легко реагирует с атомом Cl , образуя относительно стабильное, хотя и валентно-ненасыщенное соединение ClO_2 :



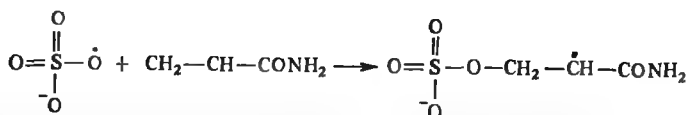
Последнее уже неспособно так легко реагировать с H_2 и CH_4 , как атом хлора, и развитие цепи прекращается. Каждый такой элементарный акт обрывает целую цепь превращений, т. е. предотвращает образование большого числа молекул продуктов. Так как длина цепи в некоторых реакциях измеряется сотнями тысяч, то замедление реакции с помощью небольшого количества достаточно эффективного ингибитора может составить несколько порядков, что эквивалентно почти полной остановке реакции.

Цепными реакциями помимо реакций с галогенами и процессов термического распада являются многие реакции окисления органических и неорганических веществ кислородом, а также процессы полимеризации мономеров, содержащих двойные связи. Например, полимеризация амида акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$, которая в последние годы нашла широкое применение в биохимии для получения полиакриламидных гелей, позволяющих эффективно проводить разделение сложных смесей белков и нуклеиновых кислот.

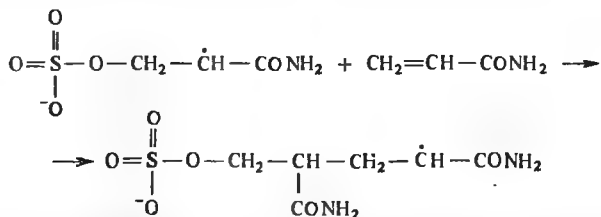
Полимеризация проводится путем введения в раствор акриламида источника свободных радикалов. В качестве такого источника, в частности, используется персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ анион которого имеет строение



и легко распадается по связи $\text{O}-\text{O}$ с образованием двух свободных радикалов SO_4^- . Эти свободные радикалы присоединяются по двойной связи молекулы акриламида, причем один из углеродных атомов соединится с имеющим неспаренный электрон атомом O свободного радикала, а у другого в результате возникает свободная валентность

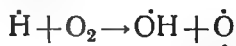


Получившийся свободный радикал присоединяется по двойной связи новой молекулы акриламида



Каждый акт продолжения цепи при этом сопровождается удлинением на одно звено растущей полимерной цепи. Обрыв цепи происходит при встрече двух растущих цепей их концами, несущими свободную валентность. На концах полученных полимерных молекул будут находиться остатки серной кислоты, однако их вклад в свойства полимерной молекулы, содержащей сотни или тысячи остатков акриламида, несуществен.

В данном курсе изложены только основы теории неразветвленных цепных реакций, в которых образовавшаяся валентно-ненасыщенная частица создает одну цепь. В некоторых случаях, например в реакции H_2 с O_2 и во многих реакциях с участием F_2 один свободный атом может в результате реакции с молекулами исходных веществ образовать три свободные валентности, например



Появляются новые цепи, т. е. происходит разветвление цепи. В силу непрерывного возрастания числа цепей по ходу процесса нарастает скорость процесса в целом, что часто приводит к взрывному протеканию реакции. Разработка теории разветвленных цепных реакций является одним из крупнейших достижений химической кинетики. Эта теория была создана школой советских ученых во главе с акад. Н. Н. Семеновым.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

W — работа
 W' — полезная работа
 a_0 — борковский радиус
 a_i — активность i -го компонента
 c — молярная концентрация
 C_p — изобарная теплоемкость
 C_v — изохорная теплоемкость
 D — оптическая плотность
 D — энергия химической связи
 $\mathcal{E}$ — напряженность электрического поля
 E — энергия активации
 E_a — истинная энергия активации
 E — электродный потенциал
 E_i — энергия i -го состояния частицы
 F — постоянная Фарадея
 F — энергия Гельмгольца
 G — энергия Гиббса
 g — фактор Ланде
 H — напряженность магнитного поля
 H — энтальпия
 $\hat{H}$ — оператор Гамильтона
 h — постоянная Планка
 I — интенсивность излучения
 I — ионная сила раствора
 I — момент инерции
 i — изотонический коэффициент
 j — вращательное квантовое число
 K — константа равновесия
 K_a — константа ионизации кислоты
 K_b — константа основности
 K_h — константа гидролиза
 K_w — ионное произведение воды

k — постоянная Больцмана
 k — константа скорости
 k_0 — предэкспоненциальный множитель
 l — азимутальное квантовое число
 M — массовое число
 M_r — молекулярная масса
 M — момент импульса
 m — магнитное квантовое число
 m — молярность
 m_s — спинное квантовое число
 N_A — постоянная Авогадро
 n — главное квантовое число
 n — число молей
 p — давление
 p — стерический фактор
 p_e — электрический момент диполя
 p_i — парциальное давление i -го компонента
 p_m — магнитный момент
 Q — заряд
 Q — теплота
 R — константа Ридберга
 $R(r)$ — радиальная часть волновой функции
 R — универсальная газовая постоянная
 R_0 — длина химической связи
 S — энтропия
 T — абсолютная температура
 $t_{1/2}$ — период полураспада
 U — внутренняя энергия
 u — подвижность иона
 V — объем
 v — колебательное квантовое число
 w — термодинамическая вероятность

v — скорость химической реакции
 w_i — вероятность i -го состояния частицы
 x — мольная доля компонента
 $Y(\theta, \varphi)$ — угловая часть волновой функции
 Z — атомный номер элемента
 Z — статическая сумма
 Z — число соударений
 Z_0 — фактор соударений
 z — заряд иона в единицах элементарного заряда
 α — степень диссоциации
 α — поляризуемость частицы
 γ_i — коэффициент активности i -го компонента
 γ_b — массовая концентрация
 ϵ — молярный коэффициент экстинкции
 ϵ — диэлектрическая постоянная
 η — вязкость жидкости
 χ — удельная электрическая проводимость

χ — магнитная восприимчивость
 λ — длина волны
 λ — эквивалентная электрическая проводимость
 μ_r — относительная магнитная проницаемость среды
 μ — приведенная масса
 μ_i — химический потенциал i -го компонента
 μ_0 — магнитная постоянная
 μ_B — магнетон Бора
 μ_N — ядерный магнетон
 ν — частота колебаний
 ν — длина цепи
 ξ — химическая переменная
 Π — осмотическое давление
 Π — произведение реакции
 ρ — плотность жидкости
 Φ_n — экстенсивное свойство раствора
 $\overline{\Phi_i}$ — парциальная молярная величина i -го компонента
 φ — торсионный угол
 ψ — волновая функция
 ω — волновое число

ЛИТЕРАТУРА

Общая литература

- Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. — М.: Мир, 1978.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Краткий курс физической химии. — М.: Металлургия, 1979.
- Кемпбел Дж.* Современная общая химия. — М.: Мир, 1975. Т. 1—3.
- Николаев Л. А.* Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1979.
- Полинг Л., Полинг П.* Химия. — М.: Мир, 1978.
- Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. — М.: Мир, 1976.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — Л.: Химия, 1974 / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.

Часть I

- Драго Р.* Физические методы в химии. — М.: Мир, 1981. Т. 1—2.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. — М.: Высшая школа, 1978.
- Картмелл Э., Фоулс Г. В. А.* Валентность и строение молекул. — М.: Химия, 1979.
- Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М.: Мир, 1973.

Часть II

- Карапетьянц М. Х.* Введение в теорию химического процесса. — М.: Высшая школа, 1981.
- Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. — М.: ИЛ, 1963.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1984.
- Эвери Г.* Основы кинетики и механизмов химических реакций. — М.: Мир, 1978.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро постоянная 25
 Агрегация 321
 Адсорбат 315
 Адсорбент 315
 Адсорбция 314 сл.
 — изотерма 315
 — полимолекулярная 317
 — физическая 315
 — химическая 317
 Активации энергия 349, 352 сл.
 — истинная 349
 — Гиббса 351
 — энтальпия 351
 — энтропия 351
 Активированный комплекс 348, 360 сл.
 — реакционный центр 360 сл.
 Активность 233 сл.
 — коэффициент 232 сл.
 Аморфные твердые тела 128
 Амфотерные вещества (частицы) 284
 Анионит 146
 Аррениуса уравнение 353
 Ассоциация 260 сл.
 — константа 261
 Атом водорода 34 сл.
 Атомы 33 сл.
 — возбужденные 52 сл.
 — ионизованные 52 сл.
 Атомная единица массы 22
 Атомная масса 24
 — изотопа 24
 — элемента 26
 Атомное ядро 21 сл.
 Атомные орбитали 39 сл.
 — вакантные 45
 — гибридные 55 сл.
 — заполненные 45
 — незаполненные 45
 Атомный номер 23
 Аэрозоль 319
- Бимолекулярная реакция 345, 356 сл.
 Больцмана постоянная 11
 — распределение 19 сл.
 — формула 156
 Брэгга уравнение 184
 Буферный раствор 279
- Ван-дер-Ваальса взаимодействие 111 сл.
 — радиусы атомов 115 сл.
 — уравнение 123
 Вант-Гоффа уравнение 255
- Вещество 18
 — диамагнитное 96
 — парамагнитное 96
 — ферромагнитное 96
 Взаимодействие 13 сл.
 — Ван-дер-Ваальса 111 сл., 113
 — дисперсионное 113
 — индукционное 112
 — ориентационное 111
 — ионов в растворе 120 сл.
 — нековалентное 122 сл.
 — электростатическое 13 сл.
 Внутренняя энергия 153 сл., 212 сл.
 Водородный электрод 297, 301 сл.
 Волновая функция 8
 Волновое число 167
 Восстановитель 289
 Восстановление 289
 Вращение внутреннее 108 сл.
 — степени свободы 102
 — энергетические уровни 105 сл.
 Время удерживания 342
 Высаливание 322
 Высокомолекулярные соединения 138
- Гальванический элемент 294 сл.
 — ЭДС 294 сл.
 Гамма-излучение 27
 Гель 145
 Гендерсона уравнение 280
 Генри закон 239
 Гесса закон 245
 Гетеролитические реакции 367
 Гиббса—Дюгема уравнение 165
 Гибридные атомные орбитали 55 сл.
 Гидратная оболочка 121
 Гидролиз солей 275
 — константа 275
 Гидрофильные вещества 136
 Гидрофобные вещества 136
 Гомолитические реакции 367
 Градиент концентрации 324
 Граничных орбиталей метод 366
- Давление насыщенного пара 225
 Двойной электрический слой 321
 Дебая—Хюккеля предельный закон 235
 Десорбция 315
 Дeterгенты 312
 Дефект массы 24
 Диполь электрический 14 сл.
 Дисперсионная среда 318

Диссоциация 260 сл.
 — константа 261
 — многоступенчатая 282 сл.
 — степень 137, 261
 — электролитическая 137
 Дифракция рентгеновского излучения 182
 Диффузия 323
 Диэлектрическая постоянная 94 сл.
 Длина цепи 403

Закон Генри 239
 — Гесса 245
 — Дебая—Хюккеля 235
 — действия масс 199, 350
 — Кирхгофа 246
 — Кольрауша 328
 — Ламберта—Бера 169
 — распределения Нернста 240
 — Рауля 237
 Зарождение цепи 403
 Зеэмана эффект 100
 Золь 319

Идеальный газ 123 сл.
 — — уравнение состояния 18, 123
 Изотерма химической реакции 245 сл.
 Изотонический коэффициент 243
 Изотопы 24 сл.
 — радиоактивные 26
 — стабильные 25
 Импульс 6
 Ингибитор цепной реакции 404
 Индикатор 281
 Индуктор 391
 Иницирование цепной реакции 403
 Интенсивная величина 151
 Ионит 146
 Ионный обмен 146
 Ионы 53, 59
 — в растворе 121, 133 сл.
 Ионная атмосфера 234
 — пара 137
 — сила 235
 Ионное произведение воды 273
 Исходные вещества 186

Каломельный электрод 302
 Катализ 393 сл.
 — гетерогенный 395
 — гомогенный 395
 — ферментами 395
 Катализатор 391
 Катионит 146
 Квазиравновесный режим 387
 Квазистационарный режим 385
 Квантовое число 11 сл.
 — — азимутальное 38
 — — главное 35
 — — магнитное 38
 — — спинное 12, 43
 Квантовый выход (реакции) 369
 Кинетика химическая 198, 372 сл.
 — — обратная задача 375
 — — прямая задача 375
 Кинетическая кривая 195, 373
 — — уравнение 195, 373
 Кинетическое уравнение 198, 344 сл.
 Кирхгофа закон 246
 Кислота 269 сл.
 — константа ионизации 273
 Клапейрона — Клаузиуса уравнение 226
 Коагуляция 321
 Ковалентность атомов 72 сл.
 Колебания валентные 104
 — деформационные 104

Колебания крутильные 104
 — спектроскопия 176 сл.
 — степеней свободы 104
 — энергетические уровни 107
 Коллоиды 322
 — лиофильные 322
 — лиофобные 322
 Комплекс 60
 Комплексные соединения 85 сл.
 Компонент 159, 187
 Константа ассоциации 261
 — Генри 239
 — гидролиза 275
 — диссоциации 261
 — ионизации кислоты 273
 — Михаэлиса 397
 — нестойкости, ступенчатые 282
 — основности 274
 — равновесия 200, 248 сл.
 — Ридберга 172
 — седиментации вещества 334
 — скорости 198, 350 сл.
 — — кажущаяся 399
 Концентрация массовая 161
 — молярная 160
 Конформация молекул 108 сл.
 Конформер 109
 Координата реакции 347
 Координационное число 85
 Координационные соединения 85 сл.
 Коэффициент диффузии 324
 — объемного расширения 152
 — поступательного трения 127
 — распределения компонента 240
 — сжимаемости 152
 Кратность связи 70
 Кристаллическая решетка 128 сл.
 — — узел 128
 — — элементарная ячейка 128
 Кристаллы 128 сл.
 — ионные 129
 — ковалентные 131
 — молекулярные 130
 — с металлической связью 131

Ланде фактор 98
 Ленарда—Джонса потенциал 114
 Ле Шателье принцип 260
 Лиганд 85
 Лимитирующая стадия 386

Магнетон Бора 98
 — ядерный 98
 Магнитная восприимчивость 100
 — радиоспектроскопия 178
 Магнитный момент 97
 — резонанс 178
 Максвелла распределение 20
 Масса приведенная 7, 35
 Массовое число 24
 Масс-спектрометр 31
 Метод
 — меченых атомов 31 сл.
 — скорости седиментации 335
 — седиментационного равновесия 335
 Механизм химического процесса 198, 387 сл.
 Микросистема 8
 Михаэлиса константа 397
 — уравнение 397
 Мицелла 313
 Молекулярная масса полимера 142
 — — — средняя 142
 — — — среднечисленная 143
 — — — среднемассовая 143

Молекулярность реакции 345
 Молекулярные орбитали 60 сл.
 — — многоцентровые 80 сл.
 — — несвязывающие 84
 — — разрыхляющие 62
 — — связывающие 62
 Моляльность 162
 Молярная доля 160
 Молярность 160
 Молярные величины парциальные 162 сл.
 — — экстенсивные 151
 Молярный объем 123, 149
 Момент диполя 15
 — — молекулы 87
 — — связи 87
 — импульса 6
 — инерции 6
 — магнитный 97
 — электрический 15
 Мономеры 138
 Мономолекулярная реакция 345, 355 сл.
 Мультиплетность 49

Набухание 145
 Нейтрон 22
 Необратимый процесс 207
 Нериста уравнение 297
 Нуклеофильная частица 367
 Нуклон 22

Обратимый процесс 207
 Обрыв цепи 403
 Окисление 289
 — степень 290
 Окислитель 289
 Окислительно-восстановительные реакции 289 сл.
 Окружающая среда 5
 Оксидный 137
 Оптическая плотность 169
 Орбиталь атомная (см) 39 сл.
 Орбиталь молекулярная 60 сл.
 Орбитальной симметрии правила 366
 Осмотическое давление 240 сл.
 Основание 269 сл.

Параллельные стадии 383
 Парамагнитные частицы 96
 Параметры состояния 149
 Парциальное давление 161
 Парциальные молярные величины 162 сл.
 Паули принцип 44 сл.
 Перегретая жидкость 310
 Пересыщенный пар 310
 Пересыщенный раствор 310
 Переходное состояние 348
 — — теория 350 сл.
 Период полупревращения 292, 294
 — полураспада 28
 Плавающая плотность вещества 333
 Поверхностно-активные вещества 312
 Поверхностное натяжение 306 сл.
 Подвижность иона 326
 Позитрон 22
 Показатель ионов водорода (pH) 276
 Полимеризация 139
 Полимеры 138 сл.
 — линейные 139
 — поперечно-сшитые 140
 Полупроницаемая мембрана 241
 Поляризуемость 92 сл.
 Порядок реакции 199, 372 сл.
 — — по компоненту 199
 Последовательные стадии 199, 382

Постоянная Авогадро 25
 — Больцмана 11
 — газовая универсальная 123
 — Планка 9
 — Фарадея 296
 — электрическая 13
 Потенциал ионизации 53 сл.
 — изобарно-изотермический 221
 — изохорно-изотермический 221
 — Лемарда—Джонса 114
 Поток вещества 324
 Правило фаз 229
 — Хунда, второе 49
 — Хунда, первое 47
 Предэкспоненциальный множитель 352 сл.
 Принцип Ле Шателье 260
 — микроскопической обратимости 349
 — Паули 44
 Произведение растворимости 287
 — реакции 201, 250 сл.
 Промежуточные соединения 382
 — частицы 382, 388 сл.
 Простые вещества 245
 Протои 22
 Профиль элюции 341
 Процесс 16, 186
 — изобарно-изотермический 208
 — изобарный 208
 — изотермический 208
 — изохорно-изотермический 208
 — изохорный 208
 — необратимый 207
 — неравновесный 204 сл.
 — обратимый 207
 — переноса вещества 323
 — равновесный 204 сл.
 — самопроизвольный 220

Работа 212 сл.
 — полезная 214
 — — максимальная 221
 — расширения 214
 Равновесные концентрации 214
 Равновесный процесс 204 сл.
 Радиоактивные ряды 29
 Радиоактивный распад 26 сл.
 — α -распад 27
 — β -распад 26
 Распределение по состояниям 19
 — Больцмана 19
 — Максвелла 20
 Раствор 133 сл., 227 сл.
 — буферный 279
 — идеальный 134, 230 сл.
 — насыщенный 135
 — предельно разбавленный 134, 230 сл.
 Растворенное вещество 134, 230 сл.
 Растворимость 135, 286 сл.
 Растворитель 134, 230 сл.
 Рауля закон 237
 Реагенты 186
 Реакции бимолекулярные 345, 356 сл.
 — второго порядка 199, 376 сл.
 — гетерогенные 192
 — гетеролитические 367
 — гомогенные 192
 — гомолитические 367
 — замещения 363
 — мономолекулярные 345, 355 сл.
 — необратимые 200, 376 сл.
 — обратимые 199, 379 сл.
 — односторонние 200, 372 сл.
 — окислительно-восстановительные 289 сл.
 — первого порядка 199, 372 сл., 379 сл.
 — побочные 384
 — сложные 382 сл.

- Реакции сопряженные 391
- тримолекулярные 345
- фотохимические 368 сл.
- экзотермические 244
- элементарные 345 сл.
- эндотермические 244
- Реакция
 - кинетическое уравнение 198
 - константа равновесия 200, 248 сл.
 - скорости 198, 350 сл.
 - координата 347
 - механизм 198, 387 сл.
 - порядок 199, 372 сл.
 - скорость 194 сл.
 - тепловой эффект 244 сл.
 - уравнение изотермы 248 сл.
 - химическая 187
 - энергия активации 352 сл.
 - энергия Гиббса 248
 - энтальпия 245
- Рентгеноструктурный анализ 181 сл.
- Ридберга константа 172
- Ряд напряжений 298
- Самопроизвольный процесс 220
- Свободная энергия 222
- Свободная энтальпия 222
- Свободный радикал 59
- Связь водородная 117 сл.
- — внутримолекулярная 118
- ионная 120, 131
- ковалентная 65 сл.
- металлическая 131
- химическая (см) 58 сл.
- Система 5
 - гетерогенная 148
 - гомогенная 148
 - дисперсная 318
 - агрегативная устойчивость 321
 - закрытая 192
 - изолированная 192
 - макроскопическая 18, 122 сл.
 - микроскопическая 8
 - открытая 192
 - состояние 5
- Скорость химической реакции 194 сл.
- Сложные реакции 382 сл.
- Солевой эффект вторичный 265
- — первичный 352
- Сольватация 135
 - специфическая 135
- Сольватная оболочка 135
- Соотношение Эйриштейна 325
- Сведберга 335
- Сопряженные кислота и основание 272
- кратные связи 80 сл.
- окислитель и восстановитель 290
- реакции 391
- Состояние (системы) 5
 - возбужденное 17, 105 сл.
 - макроскопическое 18, 149 сл.
 - микроскопическое 155
 - неравновесное 148
 - основное 17
 - параметры 149
 - плазма 123
 - равновесное 149, 222
 - стационарное 8
 - электрона в атоме 33 сл.
 - *s*- 39
 - *p*- 39
 - *d*- 40
 - *f*- 40
 - электронные 101, 171 сл.
 - уравнение 123, 152, 154
 - функции 153
- Соударений теория 359 сл.
 - фактор 359
 - число 356
- Спектр испускания 168
 - линейчатый 172
 - поглощения 168
- Спектроскопия колебательная 176 сл.
 - магнитная 178 сл.
 - ЭПР 179
 - ЯМР 179
 - электронная 171 сл.
- Спин 12, 22
- Спин-орбиталь 44
- Сродство к электрону 55
- Стадии сложного химического процесса 198, 382 сл.
 - — — лимитирующая 386
 - — — параллельные 383
 - — — последовательные 382
- Стандартная энергия Гиббса вещества 249
 - — — образования соединения 250
 - — — реакции 250
- Статистическая сумма 19
- Стационарный режим 385
- Стеклянный электрод 303
- Степени свободы 101 сл.
 - вращательные 102
 - колебательные 104
 - поступательные 101
 - термодинамические 228
- Степень ассоциации 262
 - диссоциации 138, 261
 - окисления элемента 291
- Стерический фактор 358
- Стехиометрические коэффициенты 187
 - уравнения 187
- Субстрат 394
- Суспензия 319
- Теория переходного состояния 350 сл.
- Тепловой эффект химической реакции 244 сл.
- Теплоемкость изобарная 155
 - изохорная 155
- Теплота 212 сл.
 - испарения 216
 - плавления 216
- Терм 49
- Термодинамика химическая 203 сл.
 - второе начало 217
 - первое начало 213
 - третье начало 219
- Термодинамическая вероятность 156
- Термодинамический потенциал 221
 - — изобарио-изотермический 221
 - — изохорио-изотермический 221
- Термостат 151
- Торсионный угол 102
- Тримолекулярная реакция 345
- Тройная точка вещества 229
- Угол между связями 76 сл.
 - торсионный 102
- Удельная каталитическая активность 401
- Узел кристаллической решетки 128
- Уравнение Аррениуса 353
 - Брэгга 184
 - Ван-дер-Ваальса 123
 - Вант-Гоффа 255
 - Гендерсона 280
 - Гиббса — Дюгема 165
 - изотермы химической реакции 248 сл.
 - Кельвина 311
 - Клапейрона — Клаузиуса 226
 - Клапейрона — Менделеева 123

Уравнение Ленгмюра 315

- Михаэлиса 397
 - Нериста 297
 - состояния 152, 154
 - Шредингера 9
- Условие нермировки квантово-механическое 9

Фаза 148

- дисперсная 318
- переменного состава 193
- постоянного состава 194
- Фазовый переход 224 сл.
- Фаз правило 229
- Фактор Ланде 98
- Фарадея постоянная 296
- Флуоресценция 369
- Формула Планка 167
- Фотолиз 369
- Фотохимические реакции 368 сл.
- Функция состояния 153

Химическая индукция 391

- индуктор 391
- Химическая переменная 188
- — удельная 195
- Химическая связь 58 сл.
- — длина 65
- — кратность 70
- — углы 76 сл.
- — энергия 65, 153
- — разрыва 153
- — сопряженные 82 сл.
- — σ - 66
- — λ - 67
- Химический потенциал 227 сл.
- Химический сдвиг 180
- Химическое равновесие 200 сл., 248 сл.
- Хлорсеребряный электрод 303
- Хроматография 337 сл.
- адсорбционная 338
- газовая 338
- газожидкостная 338
- гель 339
- жидкостная 338
- — высокоэффективная 343
- ионообменная 339
- колоночная 340
- плоскостная 340
- распределительная 339
- тонкослойная 340
- Хунда правило второе 49
- — первое 47

Центрифуга 322

- Цепная реакция 392, 401 сл.
- — длина цепи 403
- — зарождение цепи 403
- — ингибирование 404
- — иницирование 403
- — обрыв цепи 403
- — продолжение цепи 403

Число волиовое 167

Шредингера уравнение 9

- ЭДС гальванического элемента 294 сл.
- Эйнштейна соотношение 325

Экзотермическая реакция 244

- Экстенсивная величина 151
- Экстинкции молярный коэффициент 169
- Экстрагент 240
- Экстракция 240
- Электрическая проводимость 327
- — эквивалентная 327
- — ионная 327
- — предельная 328
- Электрический момент 15
- Электролитический ключ 294
- Электролиты 137 сл.
- — сильные 138
- — слабые 137
- Электродный потенциал 294 сл., 297
- — стандартный 297
- Электроды 294, 300 сл.
- второго рода 302
- каломельный 302
- первого рода 300
- сравнения 301
- стандартный водородный 297
- хлорсеребряный 303
- Электрон 22, 33 сл.
- — неспаренный 45
- Электронная конфигурация 47 сл.
- Электронное облако 39
- Электронные состояния 101, 171 сл.
- — спектры 171 сл.
- Электронный парамагнитный резонанс 179 сл.
- Электронный слой 47
- Электронные спаренные 45
- Электроотрицательность 89
- Электрофильная частица 367
- Электрофорез 323
- Элемент 24
- — электронная конфигурация 47 сл.
- Элементарная химическая реакция 344 сл.
- Элементарная ячейка 128
- Элементарный акт 345 сл.
- Элементарный заряд 122
- Эмульсия 319
- Эндотермическая реакция 244
- Энзимы 395
- Энергетические диаграммы 17
- — уровни 11, 17
- — вырожденные 37
- Энергия активации 352 сл.
- — истинная 349
- Энергия взаимодействия 16
- — внутренняя 153 сл., 212 сл.
- — разрыва химической связи 153
- — химической связи 65, 153
- Энергия Гельмгольца 221 сл.
- Энергия Гиббса 221 сл.
- — активации 351
- — образования соединения 248
- — реакции 248
- — стандартное значение 249
- Энтальпия 155
- — активации 351
- — образования 245
- — реакции 245
- Энтропия 155 сл.
- — активации 351
- — смешения 218
- — стандартное значение 220
- Эффект Зеемана 100

Ядерный магнитный резонанс 179 сл.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть 1. Строение и состояние вещества	5
Глава 1. Системы и их состояние	5
§ 1.1. Состояния частиц	5
§ 1.2. Взаимодействие и энергия	13
§ 1.3. Макроскопические системы и их состояние	18
Глава 2. Атомное ядро	21
§ 2.1. Элементарные частицы, составляющие атом	22
§ 2.2. Атомное ядро. Изотопы	23
§ 2.3. Радиоактивный распад	26
§ 2.4. Метод меченых атомов	31
Глава 3. Строение и состояния атома	33
§ 3.1. Атом водорода. Атомные орбитали	34
§ 3.2. Многоэлектронные атомы	44
§ 3.3. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов	50
§ 3.4. Возбужденные и ионизованные атомы	52
§ 3.5. Гибридные атомные орбитали	55
Глава 4. Многоатомные частицы. Химическая связь	58
§ 4.1. Молекулярные орбитали	60
§ 4.2. Двухатомные частицы. σ - и π -связи	65
§ 4.3. Ковалентность атомов	72
§ 4.4. Углы между связями в многоатомных молекулах	76
§ 4.5. Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронодефицитные частицы. Сопряженные кратные связи	80
§ 4.6. Комплексные соединения	85
Глава 5. Электрические и магнитные свойства молекул	87
§ 5.1. Распределение электрического заряда в молекуле	87
§ 5.2. Поляризуемость молекул	92
§ 5.3. Поляризация вещества и диэлектрическая постоянная	94
§ 5.4. Магнитные свойства атомов и молекул	96
Глава 6. Состояния многоатомных частиц	101
§ 6.1. Степени свободы многоатомных частиц	101
§ 6.2. Энергетические уровни многоатомных частиц	105
§ 6.3. Внутреннее вращение и конформации молекул	108
Глава 7. Нековалентные взаимодействия	111
§ 7.1. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия	111
§ 7.2. Водородная связь	117
§ 7.3. Взаимодействие ионов	120
Глава 8. Строение макроскопических систем	122
§ 8.1. Газы	123
§ 8.2. Жидкости	124
§ 8.3. Твердое тело, Кристаллы	128

§ 8.4. Растворы	133
§ 8.5. Полимеры	138
Глава 9. Состояния макроскопических систем	148
§ 9.1. Параметры состояния и уравнение состояния	149
§ 9.2. Внутренняя энергия	153
§ 9.3. Энтропия	155
§ 9.4. Состав растворов	159
§ 9.5. Парциальные молярные величины	162
Глава 10. Физические методы исследования строения вещества	167
§ 10.1. Электромагнитное излучение и вещество	167
§ 10.2. Электронная спектроскопия	171
§ 10.3. Колебательная спектроскопия	176
§ 10.4. Магнитная радиоспектроскопия	178
§ 10.5. Рентгеноструктурный анализ	181
Часть 2. Химический процесс	186
Глава 11. Основные характеристики химического процесса	186
§ 11.1. Стехиометрическое уравнение химической реакции	187
§ 11.2. Гомогенные и гетерогенные химические реакции	192
§ 11.3. Скорость химической реакции	194
§ 11.4. Химическое равновесие	200
Глава 12. Термодинамическое описание процесса в макроскопической системе	203
§ 12.1. Равновесные и неравновесные процессы	204
§ 12.2. Изменение экстенсивных свойств в макроскопическом процессе	208
§ 12.3. Изменение внутренней энергии в макроскопическом процессе	212
§ 12.4. Изменение энтропии в макроскопическом процессе	216
§ 12.5. Направление процесса и условия равновесия	220
§ 12.6. Термодинамика фазовых переходов	224
Глава 13. Термодинамическая теория растворов	227
§ 13.1. Химический потенциал компонента раствора	227
§ 13.2. Зависимость химического потенциала от состава	230
§ 13.3. Фазовые равновесия растворов	236
§ 13.4. Осмотическое давление	240
Глава 14. Термодинамика химических реакций	244
§ 14.1. Тепловые эффекты химических реакций	244
§ 14.2. Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия	248
§ 14.3. Зависимость константы равновесия от температуры	255
§ 14.4. Влияние давления на положение равновесия реакций в газовой фазе	258
§ 14.5. Равновесие диссоциации и ассоциации	260
§ 14.6. Термодинамические функции ионов в растворе	266
Глава 15. Равновесие в растворах электролитов	269
§ 15.1. Кислоты и основания	269
§ 15.2. Кислотно-основное равновесие	272
§ 15.3. Концентрация ионов водорода	276
§ 15.4. Многоступенчатая диссоциация	282
§ 15.5. Растворение и осаждение труднорастворимых солей и гидроксидов	286
Глава 16. Окислительно-восстановительное равновесие	289
§ 16.1. Окислительно-восстановительные процессы	290
§ 16.2. Электродные потенциалы	294
§ 16.3. Некоторые типы электродов	300
Глава 17. Поверхностные явления	305
§ 17.1. Поверхностное натяжение	306
§ 17.2. Поверхностно-активные вещества	312
§ 17.3. Адсорбция	314

§ 17.4. Дисперсные системы. Коллоидные растворы	318
Глава 18. Процессы переноса вещества и физико-химические методы разделения смесей	322
§ 18.1. Диффузия	324
§ 18.2. Электрическая проводимость растворов электролитов. Элек- трофорез	326
§ 18.3. Седиментация	332
§ 18.4. Хроматография	337
Глава 19. Элементарные химические реакции	344
§ 19.1. Элементарный акт химического превращения	345
§ 19.2. Константа скорости элементарной реакции	350
§ 19.3. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель	352
§ 19.4. Мономолекулярные реакции	355
§ 19.5. Бимолекулярные реакции	356
§ 19.6. Реакционный центр активированного комплекса	360
§ 19.7. Фотохимические реакции	368
Глава 20. Кинетика химических реакций	372
§ 20.1. Односторонние реакции первого порядка	372
§ 20.2. Односторонние реакции второго порядка	376
§ 20.3. Обратимые реакции первого порядка	379
§ 20.4. Сложные реакции	382
§ 20.5. Квазистационарное и квазиравновесное приближения	384
Глава 21. Механизм химических реакций	387
§ 21.1. Основные типы механизмов реакций с участием промежуточ- ных частиц	388
§ 21.2. Катализ	393
§ 21.3. Цепные реакции	401
Список обозначений	406
Литература	408
Предметный указатель	409

Учебное издание

Киорре Дмитрий Георгиевич, Крылова Людмила Федоровна,
Музыкантов Виталий Степанович

Физическая химия

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова, Редактор Г. С. Гольденберг, Мл. редакторы
Л. С. Макаркина, Е. Н. Хорошева, Художник А. Ф. Серебряков, Художествен-
ный редактор Е. Д. Косырева, Технический редактор Т. Д. Гарина, Корректор
Р. К. Косинова

ИБ № 8190

Изд. № ХИМ-880. Сдано в набор 09.02.90. Подп. в печать 19.07.90. Формат 60×88^{1/16}. Бум.
офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 25,48 усл. печ. л. 25,48 усл.
кр.-отт. 26,75 уч.-изд. л. Тираж 28 000 экз. Зак. № 159. Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Государственного комитета СССР по печати, 101898, Москва,
Хохловский пер., 7.